N° d'ordre 138 Année 1962

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

Jean-Pierre ARMANET
Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des complexes métalliques obtenus avec des composés organiques sulfurés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 9 Juillet 1962, devant la Commission d'Examen.

M. R. PARIS	Président
MM. J. COLONGE J.-C. MERLIN	Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

N° d'ordre 138 Année 1962

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

Jean-Pierre ARMANET
Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des complexes métalliques obtenus avec des composés organiques sulfurés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 9 Juillet 1962, devant la Commission d'Examen.

M. R. PARIS — Président
MM. J. COLONGE, J.-C. MERLIN — Examinateurs

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550005_0041

UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens Honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DŒUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD.

Doyen.

M. GAUTHIER Henri.

Assesseur.

M. BRACONNIER.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD Henri	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KÜHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique.
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie.

Professeurs sans chaire.

MM.	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie Minérale
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie

Maîtres de Conférences.

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie Générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY Maurice	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie Générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie
	BERGEON	Physique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	LUBET	Physiologie

Maîtres de Conférences Adjoints.

MM.	FIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX

Secrétaire Principal.

M. BURNET.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J. C. MERLIN.

A MES PARENTS.

A MA FEMME

A MES ENFANTS.

INTRODUCTION.

L'utilisation des acides aminés et des agents complexants organiques s'est considérablement développée depuis une vingtaine d'années. La production d'E.D.T.A., qui était pratiquement nulle en 1935, dépasse maintenant 5000 tonnes/an. (1). Et depuis 1950, un certain nombre de ces substances sont maintenant fabriquées à une grande échelle.

L'application de ces réactifs s'étend à de nombreux domaines, comme les savons et les détergents, l'industrie textile, le décapage des métaux, la stabilisation de certains produits chimiques, la concentration et la séparation de certains métaux, les terres rares, par exemple, les dépôts électrolytiques, l'industrie alimentaire, la décontamination des surfaces, l'industrie du cuir, les polymérisations, les colorants, la catalyse de certaines réactions chimiques, les germicides et herbicides, la photographie, l'industrie du papier, et les produits pharmaceutiques.

Depuis 1945, le domaine des recherches a pris également une extension considérable, au point que l'on compte à l'heure actuelle, plusde 1000 publications scientifiques sur l'E.D.T.A. (1).

Cependant, si les réactifs contenant l'azote comme atome donneur ont été très étudiés, on trouve assez peu de résultats sur les réactifs à fonction thiol ou thioéther. Quelques-uns de ces agents complexants ont été étudiés, mais ils comportent d'autres fonctions organiques qui interviennent également par leur liaison avec le métal (méthionine-cystéine) (38)(48).

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier les complexes obtenus avec des réactifs organiques ayant une fonction thiol ou thioéther. Afin de pouvoir comparer ces complexes avec ceux obtenus avec d'autres groupements fonctionnels, nous avons choisi les ions divalents des métaux de transition :

Cu ; Ni ; Co ; Fe ; Mn ; Cd ; Pb ; Zn ,

qui ont déjà fait l'objet de la plupart des études sur les complexes.

Ainsi, nous avons étudié les complexes de l'acide thioglycolique

$$HS\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

pour les comparer à ceux déjà connus de la glycine :

$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

Mais l'atome d'hydrogène du groupement thiol étant partiellement ionisé , nous avons été amené à étudier l'acide méthylthioglycolique,

$$CH_3 - S - CH_2 - COOH,$$

où le soufre ne pouvait intervenir que comme donneur d'électrons. Cependant, les complexes obtenus avec cet acide étant trop peu stables, nous avons étudié les complexes de l'acide éthylènedithiodiglycolique,

$$COOH - CH_2 - S - CH_2 - CH_2 - S - CH_2 - COOH,$$

qui se sont avérés être également peu stables.

Cette faible stabilité étant en particulier due à la forte ionisation du groupement COOH, nous avons étudié les complexes du Mercapto 2 éthanol,

$$HS\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

qui se sont avérés être particulièrement intéressants.

Au chapitre I, nous exposons les méthodes qui nous ont permis de purifier, et dans certains cas de préparer, les différents réactifs organiques que nous avons utilisés. Nous signalons également les méthodes de dosage que nous avons employées et les précautions nécessaires à la préparation de certaines des solutions.

Nous exposons, au chapitre II, les différentes méthodes potentiométrique, spectrophotométrique et polarographique, que nous avons employées pour étudier les complexes en solution aqueuse.

Au chapitre III, nous avons déterminé les constantes thermodynamiques d'ionisation des différents agents complexants employés.

Nous exposons au chapitre IV, les résultats de l'étude des complexes des acides thioglycolique, méthylthioglycolique et éthylènedithiodiglycolique.

Enfin, au chapitre V, nous présentons les résultats de l'étude des complexes du Mercapto 2 éthanol.

Ce présent travail a été exécuté de 1958 à 1961 au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, Service du Professeur R. PÂRIS, sous la direction de Monsieur le Professeur MERLIN.

Nous sommes heureux à cette occasion d'exprimer à notre Maître, notre profonde reconnaissance pour les conseils, les critiques, les encouragements et l'aide bienveillante qu'il nous a apportés.

Nous remercions Monsieur le Professeur PÂRIS, Directeur du Service de Chimie Minérale, d'avoir bien voulu accepter la présidence de notre Jury de thèse.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, que nous remercions en la personne de Monsieur C. LONG, Directeur aux Services Centraux de Recherches, qui a toujours témoigné d'une grande attention à notre égard. Nous remercions également Monsieur de la CHEISSERIE des Services Centraux de Recherches, qui a toujours suivi notre travail avec le plus vif intérêt.

CHAPITRE I.

PREPARATION DES PRODUITS ET DES SOLUTIONS.

1° PARTIE.

PREPARATION ET PURIFICATION DES AGENTS COMPLEXANTS.

Notre travail de thèse portant essentiellement sur des mesures physiques, il nous est absolument indispensable d'avoir des produits extrêmement purs. D'autre part, certains agents complexants n'existant pas dans le commerce, nous avons été amené à les préparer et à les purifier. Nous ne présentons pas ici une étude complète des méthodes de préparation de ces agents complexants (méthodes qui ne sont pas originales) mais seulement la façon dont nous les avons obtenus et purifiés.

A. - Acide thioglycolique. $HS-CH_2-COOH$.

Cet agent complexant existant dans le commerce, nous n'avons pas eu à le préparer. Nous avons utilisé soit de l'acide purissime Merck, soit Prolabo pour analyse, soit encore du thioglycolate de sodium Prolabo pour analyse.

Nous avons tenté de purifier l'acide Prolabo par distillation sous pression réduite en atmosphère d'azote, mais nous avons toujours observé une décomposition du produit. Cependant, son point de fusion étant de -16°, nous avons pu le purifier par cristallisation fractionnée. Nous avons refroidi le produit en utilisant un mélange glace carbonique-alcool, les cristaux obtenus étaient ensuite filtrés sur verre fritté. Après deux opérations, nous ne récupérions que 20 % environ du produit.

Nous avons utilisé l'acide Merck et le thioglycolate de sodium sans purification préalable, leur pureté ayant été vérifiée.

Nous avons vérifié la pureté des différents produits que nous avons utilisés par dosage acidimétrique classique au potentiomètre et par oxydation à l'iode en présence de bicarbonate d'après la méthode de KLASSON et CARLSON (2).

$2\ HS\text{-}CH_2\text{-}COONa + I_2 = NaCOO\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COONa + 2\ H\ I$

Dans tous les cas nous avons eu concordance à moins de 1 % entre les deux dosages.

B. - Acide méthylthioglycolique. $CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COOH$.

N'ayant pu trouvé d'acide méthylthioglycolique dans le commerce, nous l'avons préparé en méthylant la fonction thiol de l'acide thioglycolique dissous dans 200 ml de soude N , nous ajoutons goutte à goutte 0, 105 mole d'iodure de méthyle en agitant. Quand l'addition est terminée nous transvasons ce mélange dans un flacon bouché que nous laissons pendant 8 heures environ à la secoueuse.

$$NaS\text{-}CH_2\text{-}COONa + I\ CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}SCH_2\text{-}COONa + Na\ I \qquad (1)$$

Ensuite, nous extrayons à l'éther en milieu neutre (pH 8 au bicarbonate), l'iodure de méthyle en excès. La solution aqueuse est ensuite acidifiée par un excès d'acide sulfurique, puis on extrait l'acide méthylthioglycolique à l'éther, et on sèche la couche éthérée par du sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther et on distille sous vide l'acide méthylthioglycolique.

LARSSON vérifiait la fin de la réaction (1) par le chlorure ferrique en milieu ammoniacal ; l'acide thioglycolique donne alors une coloration rouge. Nous avons utilisé ce même indice de fin de réaction, cependant nous avons remarqué qu'il n'était pas suffisamment sensible. En effet, en milieu acide, l'acide thioglycolique donne avec les ions ferriques une coloration bleue fugitive. Nous avons retrouvé cette coloration bleue fugitive , même quand la réaction avec $FeCl_3$ en milieu ammoniacal était négative . D'autre part, l'iode était décoloré par une solution d'acide méthylthioglycolique ainsi préparée. Cette réduction de l'iode ne pouvait être attribuée qu'à la présence d'acide thioglycolique. Nous avons alors augmenté les temps de réaction ainsi que l'excès d'iodure de méthyle sans succès. En dosant l'acide thioglycolique présent par la méthode de KLASSON et CARLSON (2), nous avons obtenu dans les meilleures conditions 4 % d'acide thioglycolique.

Il est pratiquement impossible de séparer ces deux acides par distillation, leurs points d'ébullition étant voisins . Mais nous avons remarqué que les températures de congélation de ces deux acides étaient nettement différentes (-16° C pour l'acide thioglycolique et +14° C pour le méthylthioglycolique). Nous avons alors tenté de purifier l'acide méthylthioglycolique par cristallisation fractionnée. Après deux cristallisations ayant éliminé 50 % de la quantité de produit initial, nous avons obtenu un produit contenant encore 1, 7 % d'acide thioglycolique.

Cette méthode de purification n'était pas suffisante pour les mesures que nous avions l'intention de faire sur ce produit. Nous avons alors pensé éliminer l'acide thioglycolique en l'oxydant par l'iode comme dans la méthode de dosage KLASSON et CARLSON (2).

Après avoir fait réagir l'iodure de méthyle environ 8 heures, on ajoute une solution normale d'iode jusqu'à coloration jaune. On extrait ensuite l'iode à l'éther vers pH 8 (carbonate acide de sodium), on acidifie ensuite la couche aqueuse, et on le traite comme nous l'avons décrit précédemment. Il arrive parfois qu'il reste de l'iode dans la couche éthérée. Quand on chasse l'éther, l'iode reste avec l'acide méthylthioglycolique, et le colore en rouge. En distillant sous vide l'iode passe d'abord ; il convient alors de le chasser jusqu'à ce qu'on obtienne dans le ballon un liquide absolument incolore. On distille ensuite l'acide méthylthioglycolique dans un autre appareil à distillation sous vide. L'acide passe vers 100° C sous 10 mm de mercure. Le produit ainsi obtenu est alors purifié deux fois par cristallisation, puis conservé dans un dessicateur sur P_2O_5.

Nous avons vérifié par un dosage iodométrique qu'il ne restait plus d'acide thioglycolique, et un dosage carbone-hydrogène exécuté par le Laboratoire de microanalyse du Professeur Colonge, nous a donné:

33,63 % de carbone pour 33,94 % théorique ;

5,71 % d'hydrogène pour 5,69 % théorique.

Nous avons mesuré l'indice de réfraction de l'acide ainsi préparé au réfractomètre ZEISS à 25°.

$$n_{25°} = 1,493$$

LARSSON (3) donnait :

$$n_{20°} = 1,495.$$

La densité de l'acide déterminée au picnomètre à 25°, nous donne :

$$d_{25} = 1,225$$

LARSSON (3) :

$$d_{20} = 1,223$$

Nous avons également déterminé le point de fusion de cet acide en utilisant un thermomètre différentiel BECKMANN, étalonné avec de l'acide acétique pour cryoscopie R. P.

Nous présentons (Figure 1) la courbe de réchauffement obtenue :

$$T_F = 14,22^\circ C$$

Signalons ici que cet acide présente un effet de surfusion important.

REMARQUE :

LARSSON (3) avait obtenu des rendements de 70 à 80 %, que nous n'avons jamais atteint. Après purification, nous obtenions des rendements voisins de 5 %. Il est certainement possible d'atteindre des rendements supérieurs, mais nous avons préféré sacrifier le rendement au bénéfice de la pureté des produits.

Par dosage acidimétrique au potentiomètre, nous avons vérifié que les quantités d'acide dosées correspondant aux quantités pesées, à moins de 1 %.

C. - Acide éthylène dithiodiglycolique. $COOH-CH_2-S-(CH_2)_2-S-CH_2-COOH$.

N'ayant également pu trouver d'acide éthylène dithiodiglycolique dans le commerce, nous avons préparé cet acide par action du bromure d'éthylène sur l'acide thioglycolique selon la méthode utilisée par RAMBERG et TIBERG (4).

$$2\ Na-S-CH_2-COONa + Br-CH_2-CH_2-Br = COONa-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-COO\ Na + 2\ MaBr.$$

On chauffe à reflux une solution contenant 36,8 g d'acide thioglycolique et 50,4 g de soude à 95 % dans 100 ml d'eau. Par une boule à brome, on ajoute goutte à goutte 37,6 g de bromure d'éthylène. L'opération durait environ 3/4 d'heure. RAMBERG et TIBERG (4) signalaient qu'en cas de réaction violente, il suffisait d'arrêter l'écoulement de bromure d'éthylène ; dans les expériences que nous avons faites, ceci ne s'est jamais produit. Après refroidissement, il y a apparition d'une masse cristalline blanche ; ces auteurs indiquaient sa présence une heure après la fin de l'addition de bromure d'éthylène ; cependant, nous avons été obligé d'attendre parfois le lendemain.

On traite cette masse cristalline par 30 ml d'eau pour la redissoudre, et on chauffe à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, le liquide jaune ainsi obtenu est additionné de la quantité nécessaire d'acide sulfurique 18 N, pour acidifier la solution, jusqu'à bleuissement du papier au rouge congo. Il est préférable d'ajouter l'acide doucement pour qu'il n'y ait pas trop d'échauffement. On laisse ensuite reposer pendant une nuit ;

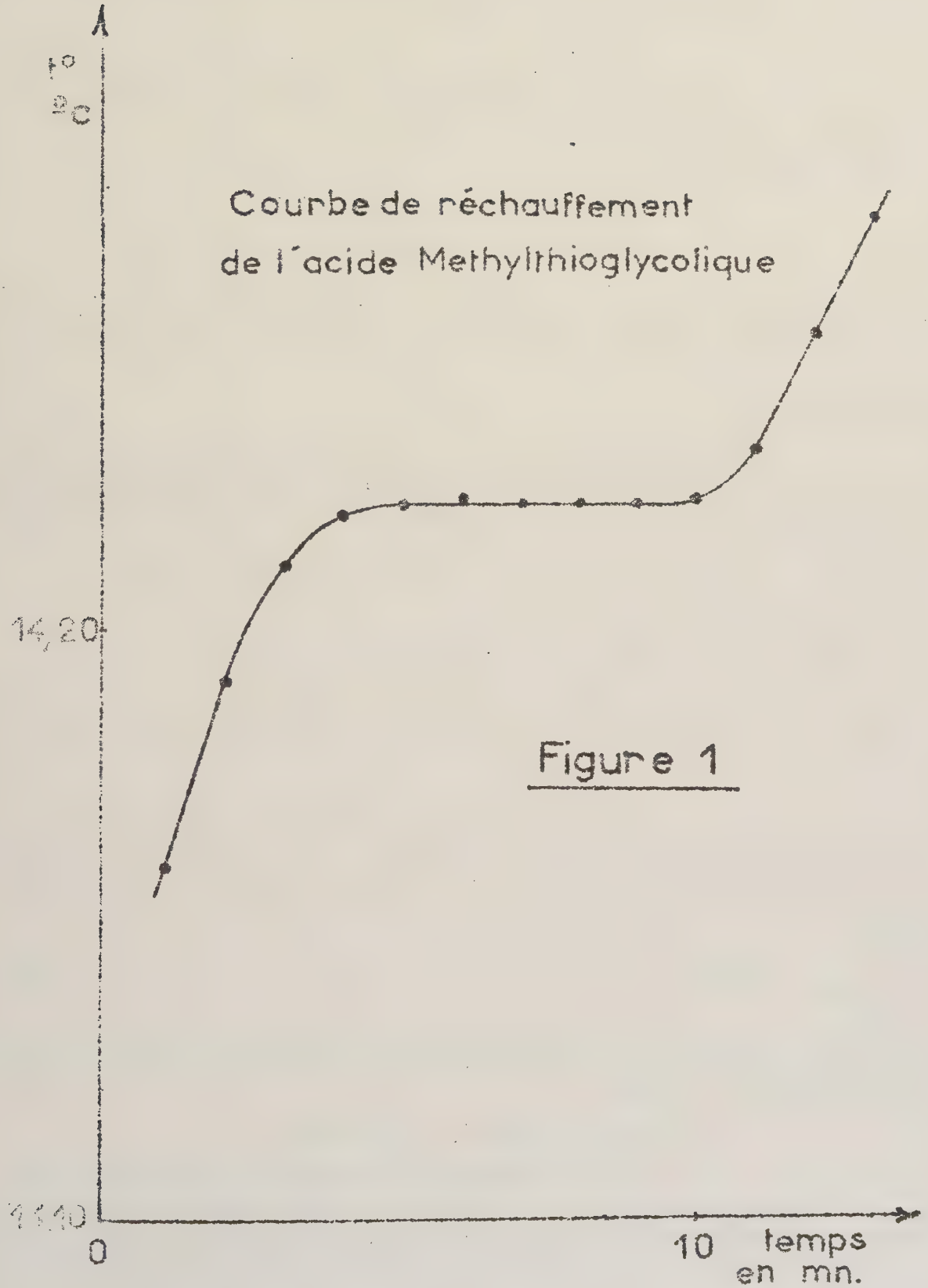

t°
°C
Courbe de réchauffement
de l'acide Methylthioglycolique
14,20
11,10
0
10 temps
en mn.

Figure 1

le lendemain, on filtre la masse cristalline blanche, et on lave à l'eau froide. Le produit ainsi obtenu a été recristallisé trois fois par redissolution dans l'eau chaude et refroidissement.

Nous avons trouvé un point de fusion de 107° C, la littérature donnant 107-108-109° C. Un dosage carbone-hydrogène effectué par le laboratoire de microanalyse du Professeur Colonge, nous a donné les résultats suivants :

C : 34,60 % pour 34,28 % théorique,

H : 4,76 % pour 4,76 % théorique.

Par dosage acidimétrique, nous avons vérifié que les quantités d'acide dosées correspondaient aux quantités pesées à moins de 1 %.

REMARQUE.

RAMBERG et TIBERG (4) annonçaient un rendement voisin de 77 % que nous n'avons pas cherché à atteindre pour les mêmes raisons que dans le cas de l'acide méthylthioglycolique.

Après purification le rendement était d'environ 5 %.

D. - Mercapto 2 éthanol. $CH-CH_2CH_2-SH$.

Nous avons utilisé du thioéthanol LIGHTS, que nous avons redistillé à pression réduite sous atmosphère d'azote, pour éviter l'oxydation du mercapto 2 éthanol en disulfure.

Le tube capillaire est relié à un flacon comportant trois tubulures. L'un des tubes sert d'arrivée d'azote, l'autre sert d'échappement et est relié à un barboteur ; le troisième alimente en azote le capillaire. Nous avons utilisé de l'azote R de l'Air Liquide sans four de purification.

Ainsi distillé le produit passe à 50° sous 11 mm de mercure. Sa densité à 25° : 1,1125 (littérature : 1,1143) (5).

Son indice de réfraction à 25° : 1,5002. Littérature : 1,4992(5). Un dosage carbone et hydrogène du laboratoire de microanalyse nous a donné les résultats suivants :

C : 30,90 % pour 30,76 % théorique,

H : 7,69 % pour 7,64 % théorique.

Nous avons vérifié la pureté du produit par dosage iodométrique comme nous l'avions fait pour l'acide thioglycolique. Les quantités dosées et pesées concordaient à moins de 1 %.

II° PARTIE.

PREPARATION DES SOLUTIONS UTILISEES ET DOSAGES.

A. - Solutions d'acides complexants.

Les solutions d'acides complexants ont été préparées peu de temps avant leur utilisation (conservées une semaine au maximum), et leur titre vérifié par acidimétrie, et par iodométrie pour les acides à fonction thiol.

La solution de soude utilisée en acidimétrie a été préparée à partir d'une solution saturée de soude contenue dans un flacon de polythène conservé au frigidaire. Le titre de la solution de soude est déterminé par le biphtalate, et par une solution d'acide chlorhydrique préparée par pesée au trébuchet Mettler . Nous avons utilisé pour préparer cette solution chlorhydrique de l'azéotrope fraîchement distillé. Connaissant la pression atmosphérique, LUNDELL, BRIGHT et HOFFMAN (6) indiquent le poids de distillat contenant 1 mole d'HCl. Nous avons d'ailleurs utilisé une solution d'acide chlorhydrique ainsi préparée pour étalonner nos électrodes dans nos mesures potentiométriques (voir chapitre III).

B. - Solutions de sel métallique.

Pour préparer les différentes solutions de sel métallique, nous avons utilisé les produits suivants : sulfate de cuivre R.P. , nitrate de nickel R.P., sulfate de cobalt R.P., sulfate ferreux R.P., sulfate de manganèse R.P., sulfate de zinc R.P. , sulfate de cadmium R.P., et nitrate de plomb pur cristallisé Prolabo. Ces solutions étaient dosées par les méthodes classiques :

Nous avons dosé les solutions de sulfate de cuivre par l'oxydation d'iodure de potassium en milieu légèrement acide.

$$2\ Cu^{2+} + I^- = Cu_2\ I_2 + I_2$$

L'iode libéré est dosé par le thiosulfate.

Les solutions de nickel ont été dosées par précipitation de la diméthylglyoxime de nickel rouge en milieu faiblement ammoniacal.

Le cobalt a été dosé par précipitation par l'α-nitrose β naphtol. $(C_{10}H_6ONO)_3\ CO,\ 2\ H_2O$ et calcination à l'état de sulfate.

Les solutions de sulfate ferreux ont été dosées en oxydant les ions ferreux en ions ferriques par le permanganate.

Nous avons dosé les solutions de sulfate de manganèse en oxydant les ions Mn^{2+} en permanganate par le persulfate en milieu acide en présence d'ion Ag^{+}. Le permangante est ensuite dosé par une solution d'acide oxalique.

Les solutions de Zn ont été dosées par une solution d'E.D.T.A. elle-même titrée par une solution de zinc étalon préparé par dissolution d'une quantité connue de poudre de Zn Merck dans l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas utilisé cette solution étalon pour nos mesures physicochimiques car elle contenait un excès d'HCl.

Nous avons dosé les solutions de cadmium en précipitant le sulfure de cadmium ; le précipité est ensuite dissous en milieu acide en présence d'iode. On titre en retour l'iode par le thiosulfate.

Nous avons également dosé ces solutions par le thiocyanate. Enfin, les solutions de nitrate de plomb ont été dosées par précipitation du sulfate de plomb en milieu sulfurique dilué.

REMARQUE.

Pour toutes ces solutions, nous avons utilisé de l'eau distillée, ayant passé dans une colonne de résine échangeuse d'ions Touzart et Matignon. L'eau ainsi obtenue était contrôlée périodiquement par un pont de conductibilité PHILIPS, type G.M. 4249 NR ; sa résistibilité était toujours supérieure à 10^6 .

Certains complexes ayant une action catalytique sur l'oxydation des agents complexants, nous avons préparé certaines solutions avec de l'eau désaérée obtenue par ébullition et refroidissement sous courant d'azote R .

Les différentes solutions de mesure ont été préparées avec des ballons jaugés étalons, les volumes ont été mesurés avec des pipettes "précision" ou étalon. Pour les mesures potentiométriques, les solutions ont été préparées dans la cellule de mesure préalablement séchée ; les volumes d'eau nécessaires pour obtenir les concentrations désirées étaient ajoutés à la pipette.

CHAPITRE II.

METHODES UTILISEES POUR ETUDIER LES COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE.

2° PARTIE.

METHODES POTENTIOMETRIQUES.

Les agents complexants organiques que nous avons utilisés sont des acides faiblement dissociés suivant l'équilibre :

$$HA = H^+ + A^-$$

Ils présentent donc une constante de dissociation définie par :

$$K_A = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)}$$

Si l'acide faible est aussi un agent de chélation, nous constaterons, en présence d'ions métalliques M , une libération d'ions hydrogène suivant les réactions :

$$M^{n+} + HA \rightleftharpoons MA^{(n-1)+} + H^+$$

$$MA^{(n-1)+} + HA \rightleftharpoons MA_2^{(n-2)+} + H^+$$

" " " " " "

" " " " " "

$$MA_{N-1}^{(n-N+1)+} + HA \rightleftharpoons MA_N^{(n-N)+} + H^+$$

$$M^{n+} + N\ HA \rightleftharpoons MA_N^{(n-N)+} + N\ H^+$$

La formation d'un complexe se traduit par une libération d'ions H^+. Il en résulte qu'une solution contenant des ions métalliques et l'acide faible est plus acide qu'une solution contenant l'acide faible seulement. En suivant potentiométriquement la neutralisation, on peut déterminer la quantité d'ions métalliques qui sont passés sous forme de complexe . Afin de bien observer le début du phénomène, on ajoutera une certaine quantité d'un acide fort.

I. - Détermination des formules des complexes en solution aqueuse par la méthode de S. CHABERECK. (8)

Ces variations de pH dues à la formation de complexes sont d'autant plus importantes que l'acide complexant est plus faible, et que le complexe formé est plus stable. Les ions hydrogène libérés par la formation du complexe sont neutralisés comme des ions hydrogène provenant d'un acide plus fort que l'acide complexant. Connaissant le nombre d'ions hydroxyle (OH) nécessaire pour neutraliser l'acide fort ajouté, on en déduit aisément le nombre d'OH^- nécessaire pour neutraliser les ions H^+ provenant de la formation du complexe. La quantité d'ions métalliques en solution étant connue, on en déduit le rapport (OH^-)/ions métalliques. En traçant la courbe de neutralisation pour différents rapports agent complexant/sel métallique , les différents sauts potentiométriques et les précipitations observées permettent souvent de connaître les formules des complexes.

On peut envisager plusieurs cas :

A. - Formation d'un complexe MA_n.

1) Il n'y a pas formation de complexes intermédiaires stables par rapport au complexe final. (Figure 2).

Les courbes obtenues pour des rapports agent complexant/métal inférieurs à N présentent trois sauts potentiométriques. Le premier saut correspond à la neutralisation de l'acide fort. En effet, dans le cas des complexes obtenus avec les produits que nous avons étudiés leur formation n'apparaît qu'après la neutralisation de l'acidité forte. Le deuxième, à la neutralisation de tous les ions hydrogène de l'acide complexant libéré par la formation du complexe. Le troisième saut correspond à la précipitation sous forme d'hydroxyde du métal non complexé. Quand le rapport agent complexant/métal tend vers N , le troisième saut diminue au détriment du deuxième qui augmente. La courbe obtenue pour une solution contenant N agent complexant par métal présente deux sauts de potentiels et il n'y a plus de précipitation. L'écart entre le premier saut dû à l'acide fort et le deuxième saut dû à la formation du complexe se fait pour (OH)/(M) = N . Lorsque le rapport supérieur à N les courbes obtenues présentent trois sauts de potentiel , le troisième correspondant à la neutralisation de l'acide complexant en excès . Le deuxième saut se fait toujours pour (OH)/(M) = N.

2) Il y a formation de complexes intermédiaires stables par rapport au complexe final. (Figure 2 bis).

Supposons qu'il se forme intermédiairement le complexe (MA) , pour un rapport agent complexant/métal , inférieur à 1, la courbe de neutralisation présente trois sauts de potentiel et il y a reprécipitation d'hydroxyde.

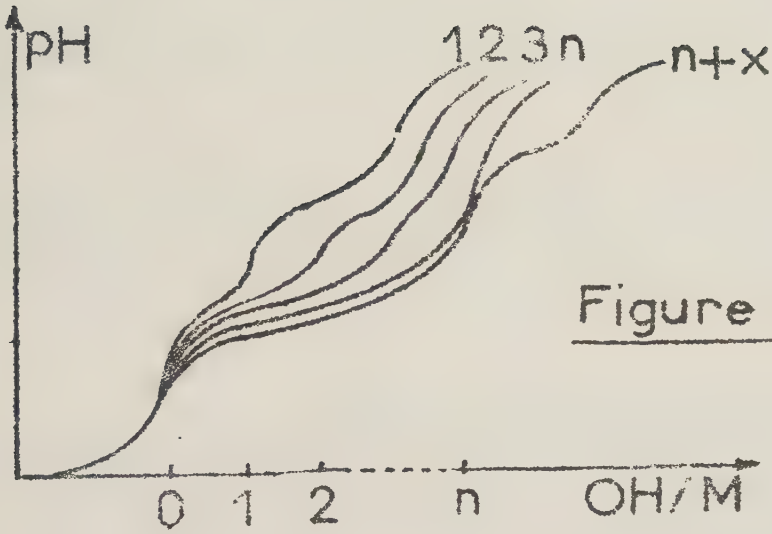


Figure 2

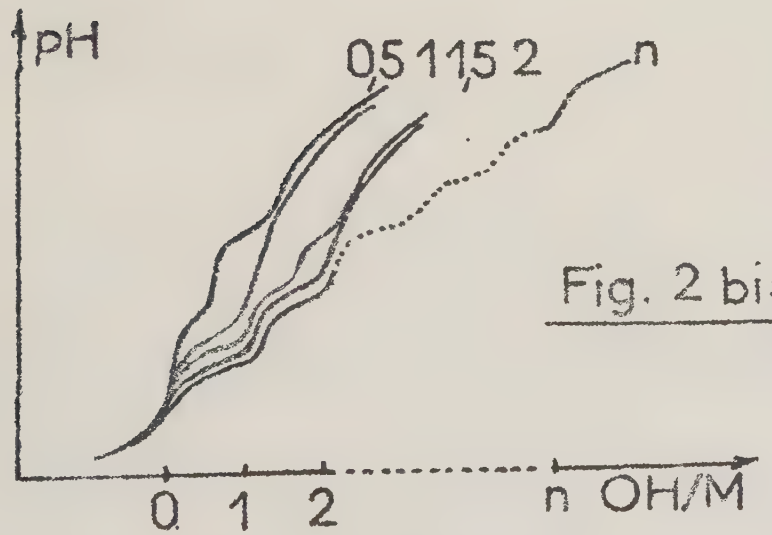


Fig. 2 bis

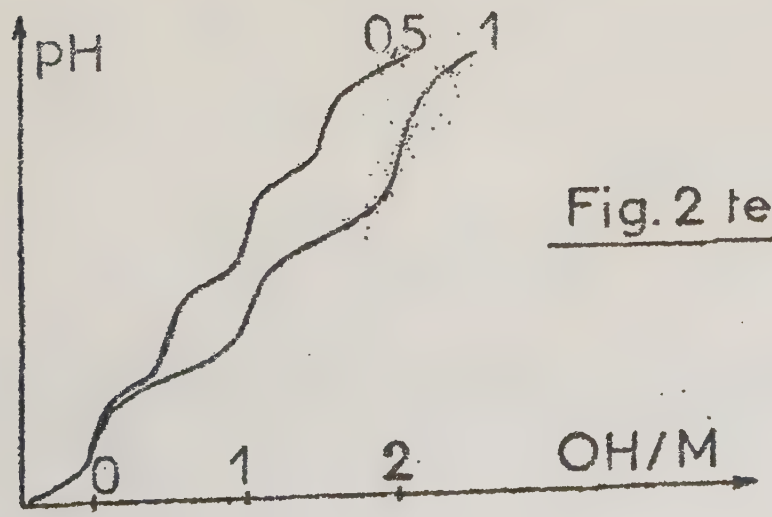


Fig. 2 ter

Pour le rapport 1 , la courbe ne présente que deux sauts, l'écart entre le 1° et le 2° correspondant à (OH)/(M) = 1. S'il y a formation de MA_2 pour (HA)/(M) = 2 la courbe présentera alors trois sauts sans précipitation d'hydroxyde. Le deuxième saut se produira encore pour (OH)/(M) = 1, le troisième pour (OH)/(M) = 2 , et ainsi de suite pour chaque complexe intermédiaire. La courbe obtenue pour une solution contenant N molécules d'agent complexant pour 1 ion métallique présentera N sauts de potentiel situés après le saut correspondant à la neutralisation de l'acide fort. Pour un rapport agent complexant/métal, supérieur à N, on obtient un saut supplémentaire correspondant à la neutralisation de l'excès d'agent complexant .

B. - Formation d'un complexe $Ma_n(OH)_p$.

Les nombreuses études sur les chélates et les complexes ont montré qu'il pouvait y avoir fixation d'ion (OH^-) sur des métaux complexés pour former des hydroxocomplexes. Quand l'agent complexant sature les positions de coordination d'un ion métallique, l'interaction avec les ions OH^- nécessite la rupture de liaison même stable entre le métal et le complexant. La tendance à former des complexes hydroxylés dépend de l'affinité du métal pour l'atome donneur du complexant, pour les ions OH^- et de la concentration en ions OH^-. Aussi la fixation d'ions OH^- n'apparaît avec des complexes stables qu'à des pH alcalins.

Prenons, par exemple, le cas de la formation d'un complexe du type MA(OH). La courbe obtenue pour une solution contenant deux ions métalliques pour l'agent complexant (Fig. 2 ter) présenterait 4 sauts de potentiel et il y aurait précipitation d'hydroxyde. Le premier saut correspondrait à la neutralisation de l'acide fort, le deuxième, à la fixation de l'agent complexant pour (OH)/(M) = 1/2, le troisième à la fixation d'ion OH^- pour (OH)/(M) = 1, et le quatrième saut à la précipitation du métal non complexé sous forme d'hydroxyde. (En fait, la précipitation d'hydroxyde se forme souvent au même pH que la fixation des ions OH^- sur le complexe). Pour le rapport agent complexant/métal = 1, la courbe présente trois sauts de potentiel sans précipitation. Le premier saut correspond à la neutralisation de l'acide fort, le deuxième à la fixation de l'agent complexant pour (OH)/(M) = 1. Le troisième saut est dû à la fixation d'un OH pour former le complexe MA(OH). Dans certains cas, avant la formation de MA(OH) il y a formation de MA_2 qui, à un certain pH, se transforme en MA(OH) par les équilibres suivants :

$$MA_2 + OH^- = MAOH + A^-$$

$$OH^- + A^- + M^{2+} = MAOH$$

Pour le rapport agent complexant/métal = 2, la courbe de neutralisation ne présente que deux sauts de potentiel, le premier correspondant toujours à la neutralisation de l'acide fort, et le deuxième se produit pour (OH)/(M) égal à 2.

Le complexe MA ne s'est donc pas formé. Il y a eu formation de MA_2 qui s'est transformé en MAOH par le schéma que nous avons décrit ci-dessus. Dans le cas du thioglycolate de Ni que nous verrons plus loin, d'autres méthodes sont venues étayer cette théorie.

REMARQUE :

Cette méthode ne peut pas s'appliquer aux complexes stables ou lorsque l'acidité de l'agent chélatant est trop forte. Dans ce cas, en effet, les différents phénomènes (neutralisation de l'acide fort, de l'acide chélatant et formation de complexes) se produisent dans le même domaine de pH. Il ne peut apparaître qu'un seul saut de pH.

II. - Détermination des constantes de stabilité de complexes par la méthode des équilibres successifs de J. BJERRUM.

A. - Généralités, nombre formation, fonction de formation.

Soit M un ion métallique pouvant se combiner avec N ions A donneurs d'électrons. BJERRUM (9) admet la formation des équilibres suivants :

$$M + A = MA$$
$$MA + A = MA_2$$
$$\text{"} \quad \text{"} \quad \text{"}$$
$$\text{"} \quad \text{"} \quad \text{"}$$
$$MA_{N-1} + A = MA_N$$

Les constantes correspondant à ces équilibres s'écrivent :

$$k_1 = \frac{(MA)}{(M).(A)}, \qquad k_2 = \frac{(MA_2)}{(MA).(A)}, \qquad k_N = \frac{MA_N}{(MA_{N-1}).(A)}$$

La constante globale de formation K_N s'écrit :

$$K_N = k_1 k_2 \ldots\ldots k_N = \frac{(MA_N)}{(M).(A)^N}$$

(MA_i) (M) et (A) représentent les activités des différentes espèces.

Le nombre $\bar{n}$ est défini comme étant le nombre moyen de formation.

$$\bar{n} = \frac{(MA) + 2\,(MA_2) + \ldots\ldots + N\,(MA_N)}{(M) + (MA) + \ldots\ldots\ldots + (MA_N)}$$

En évaluant (MA), (MA_2).... (MA_N) en fonction des constantes successives k_1 , k_2 , ...k_N , on peut écrire :

$$\bar{n} = \frac{k_1\,(A) + 2\,k_1\,k_2\,(A)^2 + \ldots\ldots + N\,k_1\,k_2\,\ldots\,k_N\,(A)^N}{1 + k_1\,(A) + k_1\,k_2\,(A) + \ldots\ldots + k_1\,k_2\,\ldots\,k_N\,(A)}$$

On appelle cette équation , la fonction de formation du système ; en portant $\bar{n}$ en fonction de pA , on obtient la courbe de formation du système. Le rapport $\bar{n}/N$ représente le degré de formation. Les résultats expérimentaux permettent de calculer $\bar{n}$ et de déterminer la courbe de formation. En prenant les valeurs de pA pour les demi-valeurs de $\bar{n}$, on obtient les différentes constantes k_1 k_2 ..... k_N. En effet, quand le complexe MA est à moitié formé, $(MA) / (M) = 1$ et $k = 1/A$ d'où $\log k = pA$. De ces valeurs de k_1 k_2 .... k_N , on déduit la valeur globale de la constante du complexe.

Il est intéressant de signaler ici qu'en 1926, H.L. SIMMS (10) avait utilisé une méthode analogue pour déterminer les constantes de dissociation des polyacides. S'appuyant sur le fait que la courbe de neutralisation d'un polyacide pouvait être considérée comme la courbe de neutralisation d'un mélange d'acides monoprotiques il déterminait les constantes par une méthode spéciale d'approximation. La méthode utilisée par SIMMS est beaucoup plus compliquée et moins pratique que celle de BJERRUM.

B. - Théorie mathématique de la fonction de formation.

Les nombreuses utilisations de la méthode des équilibres successifs ont montré que les courbes de formation étaient de trois types principaux (Figure 3.

a) La courbe présente un palier à chaque valeur entière de $\bar{n}$. Les étapes sont alors bien séparées et l'on peut dire qu'aux 1/2 valeurs de $\bar{n}$, on a formé la moitié du complexe correspondant. On peut écrire : $\log k_i = pA_i$.

b) La courbe monte rapidement à la valeur de $\bar{n}$ maximum. La stabilité des complexes intermédiaires est très faible devant celle du complexe final et il est illusoire de calculer les constantes intermédiaires.

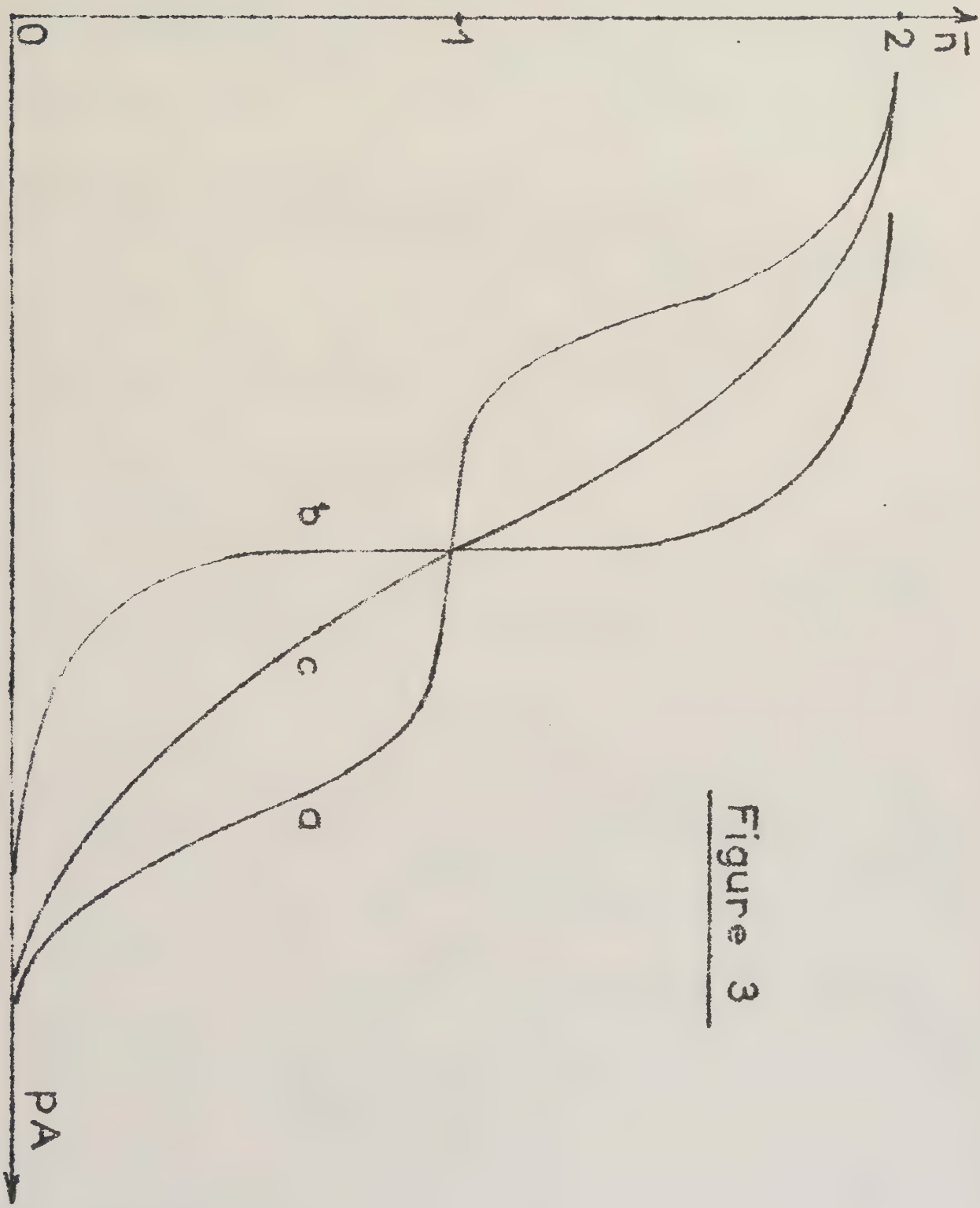


Figure 3

c) La courbe monte régulièrement jusqu'à la valeur de $\bar{n}$ maximum. Il y a alors formation simultanée des complexes intermédiaires et du complexe final. On ne peut pas dire que pour les 1/2 valeurs de $\bar{n}$ on ait la formation de la moitié du complexe correspondant et la méthode de détermination des constantes successives par les 1/2 valeurs de $\bar{n}$ n'est pas valable. Il faut tenir compte de la répartition entre les différents complexes intermédiaires.

Selon BJERRUM le rapport des deux constantes successives est déterminé statistiquement. Le complexe MA_n possède une tendance statistique à perdre un ion A^- proportionnelle à n. Sa tendance à en fixer un est proportionnelle à N-n.

Les N constantes successives sont donc proportionnelles à N/1, N-1/2, ... N-n+1/n, N-n/n+1, ... , 2/N-1, 1/N.

On peut écrire le rapport de deux constantes successives :

$$\frac{K_n}{K_n + 1} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)^n}$$

Cas de N = 2.

BJERRUM introduit le "facteur de répartition" x défini par l'équation :

$$\frac{k_1}{k_2} = 4\ x^2$$

pour que le rapport des constantes soit le rapport statistique pour x = 1.

On peut exprimer ainsi k_1 et k_2 en fonction d'une constante moyenne k telle que :

$$k_1 = 2\,k\,x$$

$$k_2 = \frac{1}{2\,x}\,k$$

L'équation de la fonction de formation s'écrit :

$$\bar{n} = \frac{2\,x\,k\,(A) + 2\,k^2\,(A)^2}{1 + 2\,x\,k\,(A) + k^2\,(A)^2}$$

Pour k (A) = 1, $\bar{n}$ = 1.

La valeur de la constante moyenne est donnée par la valeur de $1/(A)$ au point milieu de la courbe. D'autre part, x est connu par la valeur de la pente de la courbe au point milieu.

Soit δ la pente de la courbe de formation.

$$\delta = \frac{d\,\bar{n}}{d \log_n (A)} = -0,4343 \quad \frac{d\,\bar{n}}{dpA}$$

$$\delta = \frac{2 x k(A) + 4 k^2 (A)^2 + 2 x k^3 (A)^3}{\left(1 + 2 x k(A) + k^2 (A)^2\right)^2}$$

pour $k(A) = 1$, on a $\Delta = 1/(x + 1)$, d'où $x = (1 - \Delta)/\Delta$

δ tend vers 0 quand $k(A)$ tend vers 0 ,

" $k(A)$ tend vers ∞

La dérivée par rapport à (A) de δ est :

$$\frac{d\,\delta}{d(A)} = -2 k \frac{\left[(k^2(A)^2 - 1)\right]\left[x k^2 (A)^2 - (2 x^2 - 4) k(A) + x\right]}{\left[1 + 2 x k(A) + k^2 (A)^2\right]^3}$$

$$\frac{d\,\delta}{d(A)} = 0 \quad \text{quand} \quad k(A) = 1$$

$$\text{" } \quad k(A) = \frac{x^2 - 2 \pm \sqrt{(x^2 - 1)(x^2 - 4)}}{x}$$

Pour $x = 2$, $\sqrt{(x^2 - 1)(x^2 - 4)} > 0$, et deux valeurs de $k(A)$ annulent $d\,\delta/d(A)$ pour lesquelles la pente de la courbe de formation est maximum. Au point milieu la pente est minimum, les deux étapes de formation du composé MA_2 sont bien séparées. On peut dire qu'alors la stabilité de MA par rapport à MA_2 est suffisante pour que le composé MA existe en solution aqueuse.

Pour $x = 2$, la pente de la courbe de formation n'a qu'un maximum pour $K(A) = 1$. En particulier pour $x = 1$ le rapport entre les deux constantes étant le rapport statistique, l'équation de la courbe de formation devient :

$$\bar{n} = \frac{2 k(A)}{1 + k(A)}$$

Dans ce cas, il n'y a pas formation de MA_2 en deux étapes séparées. La stabilité de MA par rapport à MA_2 n'est pas suffisante pour que le composé MA existe en solution aqueuse.

Cas général.

L'équation de la fonction de formation s'écrit :

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^N n K_n (A)^n}{1 + \sum_1^N n K_n (A)^n}$$

BJERRUM définit le rapport de deux constantes successives :

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = f x^2$$

$$f = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)n}$$

Comme dans le cas où $N = 2$, on peut exprimer k_n en fonction d'une constante moyenne k.

$$k_n = \frac{N-n+1}{n} k x^{N+1-2n}$$

Le produit des constantes successives s'écrit :

$$K_n = k_1 . k_2 . k_3 \ldots k_n = \frac{N!}{(N-n)!\ n!} k^n x^{n(N-n)}$$

La fonction de formation peut alors s'écrire :

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^N n \frac{N!}{(N-n)!\ n!} k^n x^{n(N-n)} (A)^n}{1 + \sum_1^N K_n (A)^n}$$

Pour $\bar{n} = \frac{N}{2}$, $k(A) = 1$. La constante moyenne du système est donnée par la valeur de $1/(A)$ au point milieu de la courbe. On détermine x par la valeur de la pente au point milieu.

Pour $\bar{n} = \frac{N}{2}$ et $k(A) = 1$

$\frac{d\bar{n}}{d \log_n(A)}$ prend la valeur Δ.

$$\Delta = \frac{\sum_1^N n\left(n - \frac{N}{2}\right) \frac{N!}{(N-n)!\, n!} x^{n(N-n)}}{1 + \sum_1^N \frac{N!}{(N-n)!\, n!} x^{n(N-n)}}$$

En résumé pour $N = 1$; $\Delta = \frac{1}{4}$

$N = 2$; $\Delta = \frac{1}{1 + x}$

$N = 3$; $\Delta = \frac{3x^2 + 9}{12x^2 + 4}$

C. - Calcul du nombre de formation.

Pour connaître le nombre moyen de molécules d'agent complexant fixées par ion métallique, nous avons suivi au potentiomètre la neutralisation par la soude d'un mélange d'acide fort, d'agent complexant, et d'ion métallique. (L'agent complexant étant en fort excès par rapport au sel métallique). Soit HA l'agent complexant faiblement dissocié :

$$HA = H^+ + A^-$$

en présence d'ion métallique s'il y a formation de complexe il y a libération d'H^+ dosés comme acide fort :

$$M^{p+} + n\,HA = MA_n^{(p-n)} + n\,H^+$$

Il est possible de suivre la formation du chélate par mesure de la quantité d'ions H^+ libérés au cours de la réaction.

1) L'agent complexant est un monoacide.

Soit M^{2+} un cation divalent susceptible de former avec un agent complexant HA les composés MA et MA_2.

On a en solution aqueuse les équilibres suivants :

$$HA = A^- + H^+ \qquad K_A = \frac{(H^+)\,(A^-)}{(HA)}$$

$$M^{2+} + A^- = MA^+ \qquad K_1 = \frac{(MA^+)}{(M^{2+})\,(A^-)}$$

$$MA^+ + A^- = MA \qquad K_2 = \frac{(MA_2)}{(MA^+)\,(A^-)}$$

La concentration totale en M^{2+} est :

$$T_M = (M^{2+}) + (MA^+) + (MA_2)$$

En admettant que le dernier complexe formé soit MA_2 ,
la concentration totale en HA est :

$$T_{HA} = (HA) + (A^-) + (MA^+) + 2\,(MA_2)$$

Soit (E^-) représentant la concentration en anion provenant de l'acide fort et du sel métallique.

Nous pouvons écrire :

$$(Na^+) + (H^+) = (E^-) + (A^-) + (MA^+) + 2\,(MA_2) + (OH^-)$$

d'où

$$(MA^+) + 2\,(MA_2) = (Na^+) + (H^+) - (E^-) - (OH^-) - (A^-)$$

or,

$$(A^-) = \frac{(HA)}{(H^+)}\,K_A$$

et

$$\begin{aligned}(HA) &= T_{HA} - (A^-) - (MA^+) - 2\,(MA_2)\\ &= T_{HA} - (A^-) - \left[(Na^+) + (H^+) - (E^-) - (A^-) - (OH^-)\right]\\ &= T_{HA} - (Na^+) - (H^+) + (E^-) + (OH^-)\end{aligned}$$

d'où

$$(A^-) = \frac{\left[T_{HA} - (Na^+) - (H^+) + (E^-) + (OH^-)\right] K_A}{(H^+)}$$

Pour simplifier posons :

$$S = (Na^+) + (H^+) - (OH^-) - (E^-)$$

soit :

$$(A^-) = \frac{(T_{HA} - S)\, K_A}{(H^+)}$$

L'expression du nombre moyen de formation devient :

$$\bar{n} = \frac{I}{T_M} \left(S - \frac{(T_{HA} - S)\ K_A}{(H^+)} \right)$$

T_M , T_{HA} et E^- sont les données initiales de la solution . (Na^+) (H^+) et (OH^-) sont donnés par les volumes de soude ajoutés et les pH correspondants mesurés.

2) L'agent complexant est un diacide.

On a alors en solution les équilibres suivants :

$$\begin{cases} H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ & \text{avec pour constante } K_{1\,A} \\ HA^- \rightleftharpoons A^{--} + H^+ & \text{avec pour constante } K_{2\,A} \end{cases}$$

$$\begin{cases} M^{2+} + A^{2-} \rightleftharpoons MA & \text{avec pour constante } K_1 \\ MA + A^{2-} \rightleftharpoons MA_2^{2-} & \text{avec pour constante } K_2 \end{cases}$$

comme précédemment :

$$T_M = (M^{2+}) + (MA) + (MA_2^{2-})$$

$$T_{H_2A} = (H_2A) + (HA^-) + (A^{2-}) + (MA) + 2\,(MA_2^{2-})$$

Or : $(Na^+) + (H^+) = (E^-) + 2\,(A^{--}) + (HA^-) + 2\,(MA) + 4\,(MA_2^{2-}) + (OH^-)$

$$2\left(2\,(MA_2^{2-}) + (MA)\right) = (Na^+) + (H^+) - (OH^-) - (E^-) - 2\,(A^{--}) - (HA^-)$$

ou encore :

$$2\left(2\,(MA_2^{2-}) + (MA)\right) = S - (HA^-) - 2\,(A^{2-})$$

D'après les expressions des constantes des équilibres de dissociation de l'acide

$$(HA^-) = K_{1\,A}\,\frac{(H_2A)}{(H^+)}$$

$$(A^{2-}) = K_{2\,A}\,\frac{(HA^-)}{(H^+)}$$

Or,

$$(H_2A) = T_{H_2A} - (HA^-) - (A^{2-}) - (MA) - 2\,(MA_2^{2-})$$

soit :

$$(H_2A) = T_{H_2A} - (HA^-) - (A^{2-}) - 1/2\left(S - (HA^-) - 2\,(A^{2-})\right)$$

$$(H_2A) = T_{H_2A} - 1/2\,S - 1/2\,(HA^-)$$

d'où :

$$(HA^-) = \frac{K_{1\,A}}{(H^+)}\,T_{H_2A} - \frac{S.K_{1\,A}}{2\,(H^+)} - \frac{(HA^-).\,K_{1\,A}}{2\,(H^+)}$$

on a :
$$(HA^-) = \frac{(2\,T_{HA} - S)\,K_{1\,A}}{2\,(H^+) + K_{1\,A}}$$

et on en tire aisément la valeur de (A^{2-})

$$A^{2-}) = \frac{(2\,T_{HA} - S)\,K_{1\,A}\,K_{2\,A}}{(H^+)\left[2\,(H^+) + K_{1\,A}\right]}$$

Pour simplifier l'écriture, on pose $2\,T_{H_2A} - S = B$

L'expression du nombre moyen de formation devient :

$$\bar{n} = \frac{1}{2\,T_M}\left[2\,T_{H_2A} - B - \frac{B\,K'_A\,(H^+) + 2\,K_{1A}\,K_{2A}\,B}{(H^+)\,(2\,(H^+) + K_{1A})}\right]$$

soit :

$$\boxed{\bar{n} = \frac{1}{T_M}\left(T_{H_2A} - B\,\frac{(H^+)^2 + (H^+)\,K_{1A} + K_{1A}\,K_{2A}}{(H^+)\,(2\,(H^+) + K_{1A})}\right)}$$

$$\boxed{B = 2\,T_{HA} - (Na^+) - (H^+) + (OH^-) + (E^-)}$$

$$\boxed{A^{2-} = \frac{B\,K_{1A}\,K_{2A}}{(H^+)\,(2\,(H^+) + K_{1A})}}$$

Ces expressions permettent de calculer $\bar{n}$ et A^{2-} en fonction des données expérimentales comme pour les monoacides.

D. - Courbe de formation et calcul des constantes de stabilité.

Les résultats de la titration potentiométrique nous permettent de calculer le nombre de formation moyen et les valeurs correspondantes de pA. Nous pouvons ainsi tracer la courbe de formation du complexe.

Pour calculer les constantes de stabilité, on peut prendre dans certains cas, les valeurs de pA pour les demi-valeurs de $\bar{n}$. Mais généralement il faut déterminer la pente de la courbe au point milieu et calculer le facteur de répartition. Dans tous les cas que nous avons eus à traiter, le facteur de répartition était inférieur à 2 et il n'y avait pas formation par étapes séparées.

Quand on travaille à force ionique sensiblement constante il est intéressant de donner une valeur thermodynamique de la constante en utilisant la loi approximative de Debye pour le calcul des activités.

Soit K_o la constante thermodynamique de stabilité d'un complexe MA_N

$$K_o = \frac{C_{MA_N}}{C_M \cdot C_A^N} \cdot \frac{\gamma_{MA_N}}{\gamma_M \gamma_A^N}$$

C_{MA_N}, C_M, C_A représentent les concentrations molaires.

En première approximation, on peut dire, si les solutions sont diluées, que :

$$-\log \gamma = 0,506 \; Z^2 \; \sqrt{\mu}$$

Z valence de l'ion

μ force ionique = $1/2 \sum C_i Z_i^2$

d'où

$$\log K_o = \log K - 0,506 \; \sqrt{\mu} \; (Z^2_{MA_N} - Z^2_M - N Z^2_A)$$

K étant la constante de l'équilibre à la force ionique considérée.

REMARQUE.

C'est la méthode la plus générale pour déterminer les constantes des complexes en solution aqueuse . Elle s'applique pratiquement dans tous les cas. Cependant elle est peu précise pour les complexes qui se forment à des pH très acides, l'erreur commise sur la mesure du pH devenant importante pour l'évaluation de la concentration en ion hydrogène.

En outre, cette méthode ne permet pas de déterminer avec une certitude suffisante la composition des complexes, tout particulièrement lorsqu'il se forme des complexes hydroxylés.

II° PARTIE.

METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES.

Certains complexes absorbent des radiations électromagnétiques dans un domaine caractéristique différent de celui de l'agent complexant et de celui du cation. Il est alors intéressant d'utiliser des méthodes spectrophotométriques pour déterminer la formule et la constante de stabilité de tels complexes.

Quand un faisceau de lumière monochromatique, de longueur d'onde donnée, traverse une solution contenant un composé absorbant, le logarithme du rapport de l'intensité I_o de la lumière incidente sur l'intensité I de la lumière transmise suit normalement la loi de LAMBERT-BEER:

$$\log \frac{I_o}{I} = l.c.\varepsilon.$$

ε , représente le coefficient d'extinction moléculaire.
l , l'épaisseur de la solution traversée par les rayons lumineux.
c , la concentration molaire.

On appelle $\log I_o/I$ densité optique ou extinction. D'autre part, les densités optiques sont additives lorsque la solution contient plusieurs corps absorbants.

$$\log \frac{I_o}{I} = \sum l.\ c.\varepsilon .$$

Si la loi de Beer est suivie, on peut donc, en mesurant la densité otique d'une solution, connaître la concentration du composé absorbant.

I. - Détermination des formules des complexes en solution par la méthode des variations continues de JOB (11).

Soit un complexe MA_n présentant une absorption différente de celle de M (le cation métallique) et celle de A l'agent complexant. On a la réaction :

$$M + nA = MA_n$$

faisons varier le rapport agent complexant/métal de sorte que la somme des concentrations de ces deux espèces reste constante.

Soit : $$(A)_o + (M)_o = C_o$$

$$\frac{(A)_o}{(M)_o} = x$$

$(A)_o$ et $(M)_o$ représentent les concentrations initiales en agent complexant et en ions métalliques.

(A) et (M) représentent les concentrations des espèces correspondantes dans la solution.

On peut écrire :

$$(A)_o = (A) + n\,(MA_n) = x\,C_o$$

$$(M)_o = (M) + (MA_n) = (1 - x)\,C_o$$

D'autre part,

$$\frac{(MA_n)}{(M)\,(A)^n} = k$$

On a donc un système d'équation à 3 inconnues : (M) (A) (MA_n) qui est résolu lorsque la réaction est quantitative. Quand les ions métalliques sont présents en gros excès, (A) $\neq$ 0, on peut écrire que :

$$(MA_n) \neq \frac{x\,C_o}{n}$$

et la concentration en complexe croît avec x .

Quand il y a un large excès d'agent complexant, (M) $\neq$ 0 , et on peut alors écrire :

$$(MA_n) \neq (1 - x)\,C_o$$

La concentration en complexe décroît quand x augmente. En portant sur un graphique les variations de la concentration en complexe en fonction de x , on obtiendrait 2 droites se coupant pour :

$$x = \frac{n}{1 + n}$$

En fait, la formation du complexe n'étant pas complète, on obtient une courbe présentant un maximum pour une valeur de x égale au rapport stœchiométrique.

REMARQUE :

Cette méthode de calcul est très générale et peut être appliquée à n'importe quelle technique mettant en évidence les variations de la concentration en complexe. L'application en est aisée en spectrophotométrie à condition qu'il ne se forme qu'un seul complexe et que son absorption soit nettement différente de celles des ions métalliques et du complexant. Néanmoins, W.C. VOSBURGH et G.R. COOPER (12) ont utilisé une méthode dérivée de celle de JOB lorsqu'il existe en solution plusieurs substances absorbantes. Ces auteurs utilisent alors les spectres d'absorption en mesurant la densité optique, non pas systématiquement au maximum de la courbe d'absorption, mais en des points particuliers qui permettent de négliger, d'annuler ou de retrancher l'absorption d'un ou de plusieurs des corps absorbants de l'absorption totale de la solution. Remarquons ici également que la méthode de JOB peut être utilisée pour déterminer les constantes de stabilité des complexes, l'écart entre le maximum de la courbe, et le point de rencontre des deux droites étant d'autant plus grand que le complexe est moins stable. Cependant cette méthode est peu précise et nous lui avons préféré la méthode que nous exposons dans le paragraphe suivant.

II - Détermination des constantes de stabilité.

Rappelons que la constante de stabilité d'un complexe MA_N s'écrit :

$$K = \frac{(MA_N)}{(M)\,(A)^N}$$

Lorsque le complexe MA_N présente une absorption caractéristique différente de celle de l'agent complexant et de celle du sel métallique, on peut suivre la concentration en complexe en mesurant la densité optique en un point caractéristique (maximum ou épaulement). Connaissant la concentration initiale en ion métallique, et évaluant la concentration en complexe, on en déduit le rapport $(MA_N)/(M)$. La concentration en ions complexants est connue par mesure du pH de la solution. Mais pour évaluer la concentration en complexe il est nécessaire de déterminer le coefficient d'extinction moléculaire du complexe. WENGER (13), TURNER et ANDERSON (14), Melle THOMAS (15) mesuraient la densité optique à un pH où le complexe est complètement formé et en présence d'un grand excès d'agent complexant. Ces auteurs estimaient qu'on pouvait considérer que dans ces conditions tous les ions métalliques étaient sous forme de complexe. En effet, la courbe des variations de la densité optique en fonction de la concentration en agent complexant tendait asymptotiquement vers un palier. Connaissant la concentration en métal, ils en déduisaient le coefficient d'extinction moléculaire du complexe (la concentration du complexe étant

considérée comme égale à celle de l'ion métallique). La mesure des densités optiques de solution contenant un excès moindre d'agent complexant permettait de connaître le rapport $(MA_N)/(M)$ et d'évaluer la constante de stabilité du complexe en mesurant le pH. Bien qu'elle donne des résultats assez satisfaisants, cette méthode n'est pas rigoureuse. D'après la loi d'action de masse, tout le métal est complexé quand la concentration en agent complexant est infinie.

G. KORTÜM (17) expose une méthode différente qui permet de calculer d'une façon plus rigoureuse le coefficient d'extinction moléculaire du complexe.

Soit la formation d'un complexe MA_n suivant l'équilibre :

$$M + nA = MA_n$$

La constante globale de stabilité du complexe s'écrit :

$$\frac{(MA_n)}{(M)\,(A)^n} = K$$

(MA_n), (M) et (A) représentent les concentrations des différentes espèces.

Généralement l'agent complexant ne présente pas d'absorption dans le visible ; si donc le complexe est coloré il devient possible de négliger l'absorption dans l'agent complexant.

Si nous représentons par $\bar{\varepsilon}$ le coefficient d'extinction moyen de la solution, calculé à partir de la densité optique et de la concentration initiale des ions métalliques, d'après la loi d'additivité, on peut écrire :

$$d = \bar{\varepsilon}\,(M)_o = (M)\,\varepsilon_M + (MA_n)\,\varepsilon_{MA_n} \qquad (I)$$

d densité optique.

$(M)_o$ concentration initiale en métal .

$(A)_o$ concentration initiale en complexant.

ε_M et ε_{MA_n} coefficients d'extinction moléculaire des différentes espèces absorbantes.

$$(M)_o = (M) + (MA_n)$$
$$(A)_o = (A) + n\,(MA_n)$$

soit $$(M) = (M)_o - (MA_n)$$

En portant cette valeur de (M) dans l'équation (I),

$$\bar{\varepsilon}_{(M)_o} = (M)_o \varepsilon_M - (MA_n) \varepsilon_M + (MA_n) \varepsilon_{MA_n}$$

d'où $$(M)_o (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M) = (MA_n) (\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M)$$

soit : $$(MA_n) = \frac{(M)_o (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M)}{(\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M)}$$

et $$(M) = (M)_o - (M)_o \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M} = (M)_o \cdot \frac{\varepsilon_{MA_n} - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M}$$

On peut donc écrire la loi d'action de masse

$$K = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{MA_M} - \bar{\varepsilon}} \cdot \cdot \frac{1}{(A)^n}$$

Cette équation peut encore s'écrire :

$$K(A)^n = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{MA_M} - \bar{\varepsilon}}$$

ou encore :

$$\frac{1}{K(A)^n} = \frac{\varepsilon_{MA_n} - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M} = \frac{\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M} - 1$$

en divisant les deux membres par $(\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M)$:

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M} = \frac{1}{(\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M) K} \cdot \frac{1}{(A)^n} + \frac{1}{\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M}$$

On peut déterminer ε_M en mesurant la densité optique d'une solution de sel métallique de concentration connue.

Dans certains cas le coefficient d'extinction du sel métallique est négligeable par rapport au coefficient d'extinction de la solution, l'équation devient alors :

$$\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_{MA_n} K} \cdot \frac{1}{(A)^n} + \frac{1}{\varepsilon_{MA_n}}$$

En portant les valeurs de $1/(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M)$ en fonction de $1/(A)^n$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine égale à $1/(\varepsilon_{MA_n} - \varepsilon_M)$. On en déduit aisément la valeur du coefficient d'extinction moléculaire du complexe. Connaissant cette valeur, on peut déterminer la concentration en complexe et par différence celle des ions métalliques libres. La concentration en ions complexants est déterminée par mesure du pH.

a) Calcul de la concentration en ion complexant.

Cas d'un monoacide.

La loi d'action de masse s'écrit : $\frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} = K$

D'autre part, T_{HA} représentant la concentration totale en agent complexant,

$$T_{HA} = (HA) + (A^-) + n(MA_n)$$

soit :

$$(HA) = T_{HA} - (A^-) - n(MA)_n$$

D'après la loi d'action de masse :

$$(A^-) = (HA) \frac{K}{(H^+)}$$

$$(A^-) = \frac{T_{HA} - (A^-) - n(MA_n)}{(H^+)} K$$

d'où :

$$(A^-) = \left(T_{HA} - n(MA_n)\right) \frac{K}{(H^+) + K}$$

Cas d'un diacide.

Les constantes de dissociation s'écrivent :

$$K_1 = \frac{(H^+).(HA^-)}{(H_2A)} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{(H^+).(A^{2-})}{(HA^-)}$$

D'autre part,

$$T_{H_2A} = (H_2A) + (HA^-) + (A^{2-}) + n\,(MA_n)$$

D'après la loi d'action de masse :

$$(A^{2-}) = \frac{K_2\,(HA^-)}{(H^+)} = \frac{K_1\,K_2\,(H_2A)}{(H^+)^2}$$

$$(HA^-) = \frac{K_1\,(H_2A)}{(H^+)}$$

En remplaçant (A^{2-}) et (HA^-) par leurs valeurs en fonction de (H_2A) dans l'expression de T_{H_2A}, on a :

$$(H_2A) + \frac{K_1}{(H^+)}\,(H_2A) + \frac{K_1\,K_2}{(H^+)}(H_2A) = T_{H_2A} - n\,(MA_n)$$

d'où :

$$(H_2A)\left(1 + \frac{K_1}{(H^+)} + \frac{K_1\,K_2}{(H^+)^2}\right) = T_{H_2A} - n\,(MA_n)$$

d'où l'expression de (A^{2-}) :

$$\boxed{(A^{2-}) = \frac{K_1\,K_2}{(H^+)^2 + (H^+)\,K_1 + K_1\,K_2} \cdot \left(T_{H_2A} - n\,(MA_n)\right)}$$

REMARQUE : Lorsque l'agent complexant est en grand excès par rapport au métal, on peut négliger la quantité d'agent complexant fixée dans le complexe ; les expression précédemment calculées deviennent alors :

$$A^- = \frac{{}^{T}A \cdot K}{(\quad) + K} \qquad \text{et} \qquad A^{2-} = \frac{{}^{T}H_2A \; K_1 \; K_2}{(H^+)^2 + (H^+) K_1 + K_1 K_2}$$

,orsqu'on veut tracer la droite $1/(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M)$ en fonction de $1/(A)^n$, on ignore la concentration en ions A^{2-} libres. On admet tout d'abord qu'elle est égale celle provenant de la dissociation de l'acide introduit à la concentration initiale C_o. L'erreur ainsi commise diminue au fur et à mesure que la concentration en H_2A augmente car la concentration du complexe devient de plus en plus négligeable. La valeur extrapolée permet de connaître la concentration en complexe correspondant aux différents points expérimentaux et d'obtenir une valeur plus précise de la concentration en ions complexants libres.

Si on trace à nouveau la droite $1/(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_M) = f \quad 1/(A)^n$ l'ordonnée à l'origine n'est point modifiée et la pente de la droite est plus faible.

On peut donner les valeurs des constantes pour une force ionique nulle come pour la méthode potentiométrique.

III° PARTIE.

METHODE POLAROGRAPHIQUE DE LINGANE (18)

1) Généralités.

Lorsque l'on trace la courbe intensité-potentiel le courant est d'abord faible, c'est le courant résiduel ; puis, le potentiel étant suffisant pour que l'ion métallique soit réduit, (ou oxydé), le courant croît rapidement pour atteindre un palier lorsque les ions sont réduits (ou oxydés) aussi vite qu' ils arrivent à l'électrode.

En polarographiqe l'électrolyse est réalisée dans des conditions particulières pour que le courant limite soit dû uniquement à la diffusion de l'ion considéré. On a alors le courant limite de diffusion i_d proportionnel à la concentration de l'ion électro-actif.

Si l'ion métallique se réduit à un certain potentiel E_o , le même ion métallique complexé se réduira à un potentiel E supérieur à E_o , l'énergie nécessaire à la réduction de l'ion complexé étant supérieure à celle nécessaire pour réduire l'ion métallique libre.

2) Principe de la méthode.

On peut représenter la réduction du complexe MA_p avec formation d'amalgame à la surface de l'électrode par l'équilibre :

$$MA_p + ne + Hg = M(Hg) + p.A$$

M(Hg) représente l'amalgame.

Cet équilibre peut se faire en deux étapes :

$$MA_p = M + pA$$
$$M + ne + Hg = M(Hg)$$

Si le système est réversible, l'équation de Nernst appliquée en chaque point de la vague s'écrit :

$$E_d = E_o - \frac{RT}{nF} . \text{Log}_n \frac{(M\,Hg)_o}{(M)_o} . \frac{\gamma_a}{\gamma_M}$$

E_o représente le potentiel standard de la demi-réaction considérée (MHg_o) et $(M)_o$ les concentrations de l'amalgame et de l'ion métallique à la surface de la goutte ; γ_a et γ_M , les coefficients d'activité respectifs du métal dans l'amalgame, de l'ion métallique.

On peut écrire la constante de dissociation du complexe :

$$K^{o}_{d} = \frac{(M)_o \ (A)^{p}_{o}}{(MA_p)_o} \cdot \frac{\gamma_M \ \gamma^{p}_{A}}{\gamma_c}$$

$(MA_p)_o$, et $(A)_o$ sont les concentrations du complexe et de l'agent complexant à la surface de l'électrode, γ_c et γ_A les coefficients d'activité correspondants.

De l'expression de la constante de dissociation du complexe, on tire aisément :

$$(M)_o = K^{o}_{d} \cdot \frac{(MA_p)_o}{(A)^{p}_{o}} \cdot \frac{\gamma_c}{\gamma^{p}_{A} \ \gamma_M}$$

Si la dissociation du complexe est suffisamment rapide pour que l'équilibre de dissociation soit maintenu à la surface de la goutte de mercure, on peut écrire l'équation de Nernst :

$$E_d = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log}_n K^{o}_{d} \frac{\gamma_c}{\gamma^{p}_{A} \ \gamma_a} - \frac{RT}{nF} \text{Log}_n \frac{(M\,Hg)_o \cdot (A)^{p}_{o}}{(MA_p)_o}$$

D'autre part le courant de diffusion est proportionnel à la différence entre la concentration du complexe au sein de la solution et sa concentration à la surface de l'électrode.

soit : $i = k_c \left[(MA_p) - (MA_p)_o \right]$

Quand le courant limite de diffusion est atteint, on a :

$$i_d = k_c \ (MA_p)$$

On peut écrire alors :

$$(MA_p)_o = \frac{i_d - i}{k_c}$$

De même la concentration du métal dans l'amalgame étant proportionnelle au courant de diffusion :

$$(M\,Hg)_o = \frac{i}{k_a}$$

k_a et k_c sont des constantes définies par l'équation d'ILKOVIC qui dépendent des conditions de travail (vitesse de chute et poids des gouttes) :

$$i_d = 605.\ n.\ D^{1/2}.\ C.m^{2/3}.\ t^{1/6}$$

n : nombre d'électrons ;

D : coefficient de diffusion ;

m : masse des gouttes de mercure :

t : temps de chute des gouttes.

En présence d'un grand excès d'agent complexant, on peut considérer que la concentration en agent complexant à la surface de la goutte est sensiblement égale à celle au sein de la solution. On peut alors écrire l'équation de Nernst :

$$E_d = E_o + \frac{RT}{nF}.\ Log_n\ (K_d^o\ \frac{\gamma_c}{\gamma_a}\ .\ \frac{k_a}{k_c}) - \frac{RT}{nF}\ Log_n\ \frac{i}{i_d - i} - p\ \frac{RT}{nF} Log_n(A) \qquad A$$

Quand le potentiel atteint la valeur du potentiel de demi-vague $i = i_d/2$, on a alors :

$$E_{1/2(c)} = E_o + \frac{RT}{nF}\ Log_n\ (K_d^o\ \frac{\gamma_c}{\gamma_A^p\ \gamma_a}\ .\ \frac{k_a}{k_c}) - p\ \frac{RT}{nF}\ Log_n\ (A) \qquad (I)$$

($E_{1/2\ c}$ représente le potentiel de demi-vague correspondant à la réduction de l'ion métallique complexé).

$$\text{d'où :} \qquad E_d = E_{1/2\ (c)} + \frac{RT}{nF}\ Log_n\ \frac{i_d - i}{i}$$

Cette équation nous permet de vérifier que l'équation de Nernst est applicable au problème étudié. On ne peut en effet appliquer la méthode polarographique que lorsque la réaction est réversible. Si l'on porte E_d en fonction de log $i/i_d - i$, on doit obtenir une droite dont la pente permet de calculer le nombre d'électrons mis en jeu.

$$\frac{\Delta\ E_d}{\Delta\ Log_n \frac{i_d - i}{i}} = \frac{RT}{nF}$$

d'où :
$$n = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\Delta \text{Log}_n \frac{i_d - i}{i}}{\Delta E_d}$$

soit :
$$n = \frac{\Delta \log \frac{i_d - i}{i}}{\Delta E_d} = 0,05916$$

Dans les cas étudiés, nous avons bien obtenu une droite mais le nombre d'électrons calculé d'après la pente de cette droite est généralement inférieur au nombre d'électrons effectivement mis en jeu, même pour la réduction d'un sel métallique non complexé. Ce fait a déjà été remarqué par Melle THOMAS (19) et Mme BREANT (20). Il peut être imputable en partie à la méthode de mesure de l'intensité du courant i le long de la vague. Il est en effet impossible à cause des oscillations du spot de mesurer le courant moyen. Mais on peut calculer le nombre d'électrons mis en jeu par l'équation d'Ilkovic :

$$n = \frac{i_d}{605.\ D^{1/2}\ Cm^{2/3}\ t^{1/6}}$$

le coefficient de diffusion de l'ion étant généralement connu.

D'autre part, si l'on porte des valeurs de $E_{1/2(c)}$ en fonction de log A , on obtient une droite dont la pente permet de calculer le nombre d'agent complexant fixé par ion métallique :

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log (A)} = - \frac{p}{n}\ 0,05916$$

d'où :

$$p = - \frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log (A)} \cdot \frac{n}{0,05916}$$

L'équation (I) permet de calculer la constante de dissociation du complexe, mais il est préférable de considérer la différence entre la valeur du potentiel de demi-vague du complexe et celle de l'ion métallique simple dans les mêmes conditions.

Pour l'ion métallique simple, on a :

$$E_{1/2(s)} = E - \frac{RT}{nF} \text{Log}_n \frac{k_s}{k_a} \quad \frac{\gamma_a}{\gamma_M}$$

Il en résulte que :

$$E_{1/2(c)} - E_{1/2(s)} = \frac{RT}{nF} \text{Log}_n K_d^o \cdot \frac{\gamma_c}{\gamma_A^p \gamma_M} + \frac{RT}{nF} \text{Log}_n \frac{k_s}{k_c} - \frac{pRT}{nF} \text{Log}_n (A)$$

La constante de dissociation pour la force ionique considérée s'écrit :

$$K_d = K_d^o \frac{\gamma_c}{\gamma_M \gamma_A^p}$$

d'où

$$\log K_d = \frac{n}{0,05916} (E_{1/2(c)} - E_{1/2(s)} - \log \frac{k_s}{k_c} + p \log (A)$$

La constante de stabilité $K = 1/K_d$

$$\log K = \log \frac{k_s}{k_c} - p \log (A) - \frac{n (E_{1/2(c)} - E_{1/2(s)})}{0,05916}$$

On peut calculer la constante de stabilité thermodynamique en utilisant le calcul approximatif de Debye exposé dans la première partie de ce chapitre. On calcule les concentrations en ion complexant de la même façon qu'en spectrophotométrie, à partir des mesures de pH.

Remarque générale. - Ces différentes techniques que l'on peut utiliser pour déterminer les constantes de stabilité des complexes exigent toutes, une connaissance aussi parfaite que possible de la constante d'ionisation de l'agent complexant. Nous avons donc été amené à déterminer, par des méthodes précises, les constantes d'ionisation des différents agents complexants que nous avons étudiés.

CHAPITRE III.

CONSTANTES DE DISSOCIATION DES ACIDES COMPLEXANTS.

I - CONSTANTES DE DISSOCIATION DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE.

L'acide thioglycolique présente deux acidités :

$$HS\text{-}CH_2\text{-}COOH = HS\text{-}CH_2\text{-}COO^- + H^+$$

dont la constante s'écrit :

$$K_1 = \frac{(H^+)\,(HS\text{-}CH_2\text{-}COO^-)}{(HS\text{-}CH_2\text{-}COOH)}$$

et :

$$HS\text{-}CH_2\text{-}COO^- = S\text{-}CH_2\text{-}COO^{2-} + H^+$$

avec :

$$K_2 = \frac{(H^+)\,(S\text{-}CH_2\text{-}COO^{2-})}{(HS\text{-}CH_2\text{-}COO^-)}$$

(H^+), $(HS\text{-}CH_2\text{-}COO^-)$, $(S\text{-}CH_2\text{-}COO^{2-})$, et $(HS\text{-}CH_2\text{-}COOH)$, représentent les activités des différentes espèces.

Les constantes de dissociation de l'acide thioglycolique ont fait l'objet de quelques travaux, mais les valeurs données ne concordent pas très bien.

$K_1 = 2,1.10^{-4}$	$K_2 = 2,1.10^{-11}$	(21)
$K_1 = 2,91.10^{-4}$		(22)
$K_1 = 4\ .\ 10^{-4}$	$K_2 = 10^{-10}$	(23)
$K_1 = 3,83.10^{-4}$	$K_2 = 6,35.10^{-11}$	(24)
$K_1 = 2,65.10^{-4}$	$K_2 = 1,67.10^{-10}$	(25)

Les valeurs de K_1 correspondant aux références (21) et (22) ont été obtenues par conductibilité, mais les autres sont les résultats de dosages potentiométriques exécutés à une force ionique donnée et n'ont pas été corrigées pour le potentiel de jonction liquide.

Dans le cas d'un polyacide, les mesures conductimétriques ne sont plus aussi rigoureuses que celles effectuées sur une solution d'un monoacide. Quand les deux acidités sont suffisamment différentes, il est plus rigoureux d'utiliser la méthode d'extrapolation employée par NIMS (26), HARNED (50), OWEN (51) et MAC INNES (52), en mesurant les pH à l'électrode à hydrogène.

A. - Principe de la méthode utilisée.

Les deux constantes étant très différentes, on peut traiter chaque acidité séparément.

Soit un acide HA faiblement dissocié,

$$HA = A^- + H^+$$

la constante thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{m_{HA} \cdot \gamma_{HA}} \qquad (I)$$

γ_{H^+} , γ_{A^-} , γ_{HA} sont les coefficients d'activité des différentes espèces,

m_{H^+} , m_{A^-} , m_{HA} les concentrations en moles par litre.

On peut encore écrire l'équation (I) :

$$\log K = \log (m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}) + \log \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

$-\log m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}$ est par définition le pH de la solution (49)

d'où $$pK = pH - \log \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

soit : $$\boxed{pH - \log \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} = pK + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = pK'}$$

A dilution infinie le rapport des coefficients d'activité tend vers 1, et l'expression $pH - \log m_A/m_{HA}$ prend la valeur du pK thermodynamique défini par l'équation (I). En première approximation pour des solutions assez diluées (10^{-2} N) la formule de Debye permet de calculer le coefficient d'activité :

$$-\log \quad = 0,505\ Z^2\ \sqrt{\mu}$$

μ = force ionique ; $\mu = 1/2 \quad \sum C_i \quad Z_i^2$

C_i concentration molaire des différentes espèces.

Z_i valence des ions.

γ_{HA} est sensiblement égal à 1 et γ_A est proportionnel à $\sqrt{\mu}$.

Si nous portons les différentes valeurs de l'expression $pH - \log \frac{m_{A^-}}{m_{HA}}$ en fonction de $\sqrt{\mu}$ nous obtenons une droite, qui a pour ordonnée à l'origine la valeur thermodynamique du pK.

$$pH - \log \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} = pK - S \quad \sqrt{\mu}$$

La pente de cette droite est sensiblement égale à $0,505\ Z^2$, les écarts constatés sont dus à l'approximation de la loi de Debye.

$m_{A^-} = m_{Na^+} + m_{H^+}$

m_{HA} = acide total - m_{A^-}

m_{H^+} est calculé à partir du pH en utilisant la loi approximative de Debye pour calculer le coefficient d'activité.

Dans le cas des constantes d'ionisation très faibles ($K < 10^{-7}$) il est nécessaire de tenir compte du recul de la dissociation dû à l'hydrolyse comme le signalent HARNED et OWEN (27).

La concentrations en ions OH^- peut être obtenue par la formule suivante :

$$m_{OH^-} = \frac{K_W}{K_A} \cdot \quad \frac{m_{HA}}{m_{A^-}}$$

Une valeur approchée de la constante d'ionisation de l'acide est suffisante pour la détermination de m_{OH^-}. Et on a :

$$m_{A^-} = m_{Na^+} - m_{OH^-}$$
$$m_{HA} = \text{acide total} - m_{A^-}$$

L'électrode à hydrogène, qui a servi à définir l'échelle des pH, reste la seule méthode précise pour déterminer les constantes thermodynamiques de dissociation. La méthode idéale consiste à mesurer le potentiel d'une pile sans jonction liquide du type :

$$Pt/H_2/HA\ ,\ NaA,\ NaCl/AgCl/Ag \quad (50)(53)(54)(55).$$

Mais nous nous sommes rapidement aperçu que les mesures étaient impossibles avec les acides que nous étudions. En effet, les acides thioglycolique et méthylthioglycolique donnent avec l'argent des complexes stables et peu solubles qui recouvrent l'électrode Ag/AgCl. Le potentiel de cette électrode de référence n'est alors plus le même et tout calcul devient impossible.

Nous avons donc utilisé des piles avec jonction liquide du type :

$$Pt/H_2/HA,\ NaA/KCl_{sat.}/Hg\ Cl/Hg.$$

Nous nous trouvons en présence d'une jonction hétéroionique dont le potentiel ne peut pas être évalué par des calculs thermodynamiques.

Le pH étant donné par la formule classique :

$$pH = \frac{(E - E^o)\,F}{2,303\,RT}$$

il faut remplacer le potentiel normal E^o de l'électrode de référence par une valeur E^o_{pH} qui comprend le potentiel de jonction liquide. HITCHCOCK et TAYLOR (28)(29)(56) ont déterminé au moyen de cellules sans jonction liquide, le pH de différentes solutions tampon. Les pH ainsi obtenus permettent de calculer au moyen de la formule

$$\frac{(E - E^o_{pH})\,F}{2,303\,RT} = pH$$

la valeur du E^o_{pH} de l'électrode de référence, valeur qui tient compte du potentiel de jonction liquide. Il est bien entendu que la valeur ainsi trouvée n'est valable que pour des solutions de force ionique du même ordre de grandeur que celles des tampons utilisés pour cet étalonnage. E^o_{pH} ainsi

déterminé permet d'obtenir les constantes thermodynamiques de dissociation, car le potentiel de l'électrode de référence corrigé pour la jonction liquide est relié à l'échelle thermodynamique des pH. Dans le calcul du pH nous tenons compte de la pression atmosphérique en ajoutant à $(E-E^{o}_{pH})$, la correction correspondant à la pression sous laquelle on a effectué la mesure comme l'indiquent HARNED et OWEN (30).

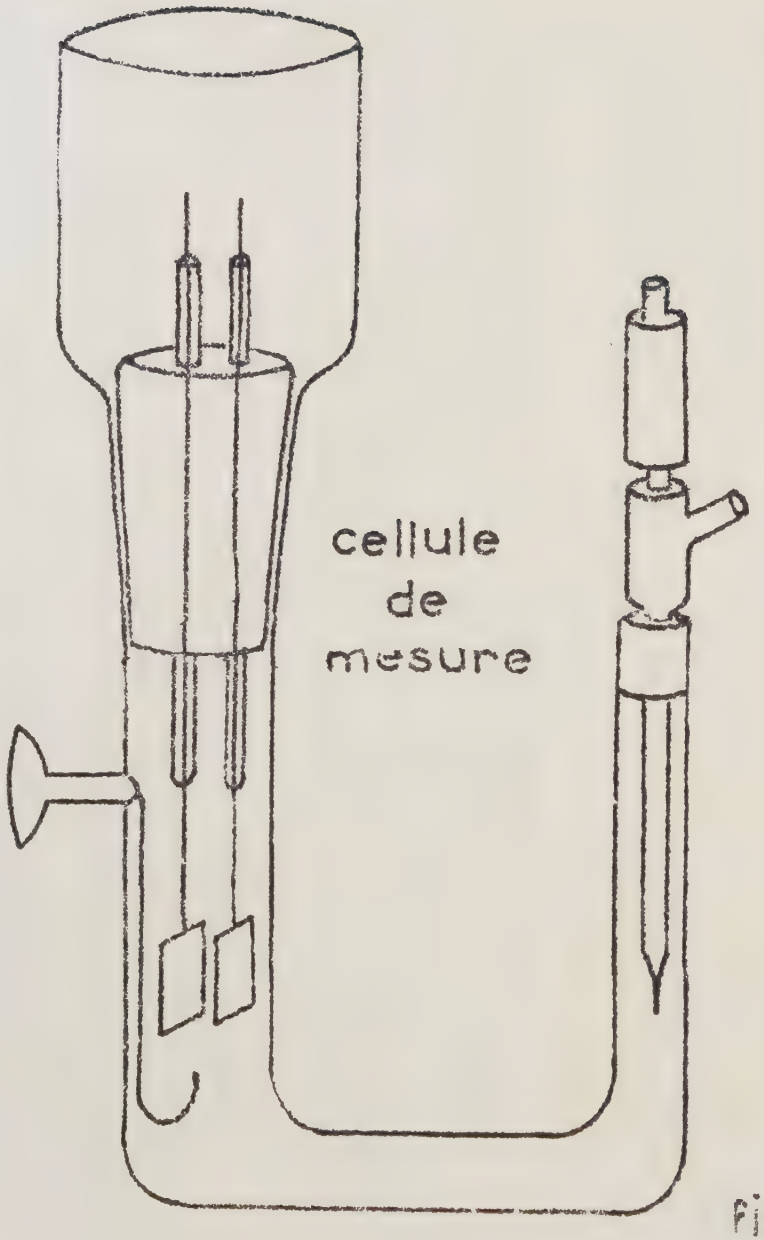
B. - Appareillage et technique opératoire (Figure 4).

Nous avons mesuré la force électromotrice d'une pile du type Pt/H_2/acide + sel/KCl saturé/calomel/Hg en utilisant une cellule en U comme le montre la figure 4. Cette cellule plonge dans un thermostat dont la température est 25° ± 0,1. Les électrodes à hydrogène, placées dans l'une des branches de la cellule, se composent de deux plaques de platine platiné de 2 cm^2. Elles sont fixées sur la cellule par un rodage comportant un tube de sortie de très faible section. On considère que le potentiel d'équilibre est atteint lorsque les deux électrodes indiquent le même potentiel et qu'il reste constant pendant 2 heures au moins. Le temps nécessaire (assez long) pour obtenir un potentiel stable semble être fortement influencé par l'état de surface des électrodes. Nous avons platiné les électrodes en électrolysant une solution d'acide chloroplatinique à 2 % contenant des traces d'acétate de plomb (31)(57)(58) ; l'anode étant constituée par un fil de platine. Suivant la densité de courant, on obtient des dépôts plus ou moins grossiers. Comme l'indique BRITTON (59), nous avons remarqué que nous obtenions les meilleurs résultats avec des dépôts à grains fins et peu épais. D'autre part, il est très important de bien laver la cellule et surtout les électrodes . Nous avons obtenu d'excellents résultats en traitant les électrodes et les cellules par un courant de vapeur d'eau.

Dans la deuxième branche de la cellule plonge une électrode au calomel ; la jonction électrolytique est réalisée par un microcapillaire et une solution de KCl saturée.

Le courant d'hydrogène passe dans un barboteur à soude pour éliminer les traces de CO_2 qu'il peut contenir, puis dans un four à 200° contenant de l'amiante palladiée pour éliminer l'oxygène. L'hydrogène est ensuite refroidi dans un serpentin de cuivre plongeant dans la thermostat. Enfin, avant la cellule, nous plaçons un barboteur à serpentin contenant la même solution que la cellule pour éviter des variations de concentration par évaporation. Avant d'immerger les électrodes, nous faisons barboter l'hydrogène pendant 1 heure et demie environ pour bien saturer la solution de mesure comme l'indiquent BEANS et HAMMET (32).

Le potentiel est mesuré au moyen d'un pont potentiométrique A.O.I.P. - type 12.



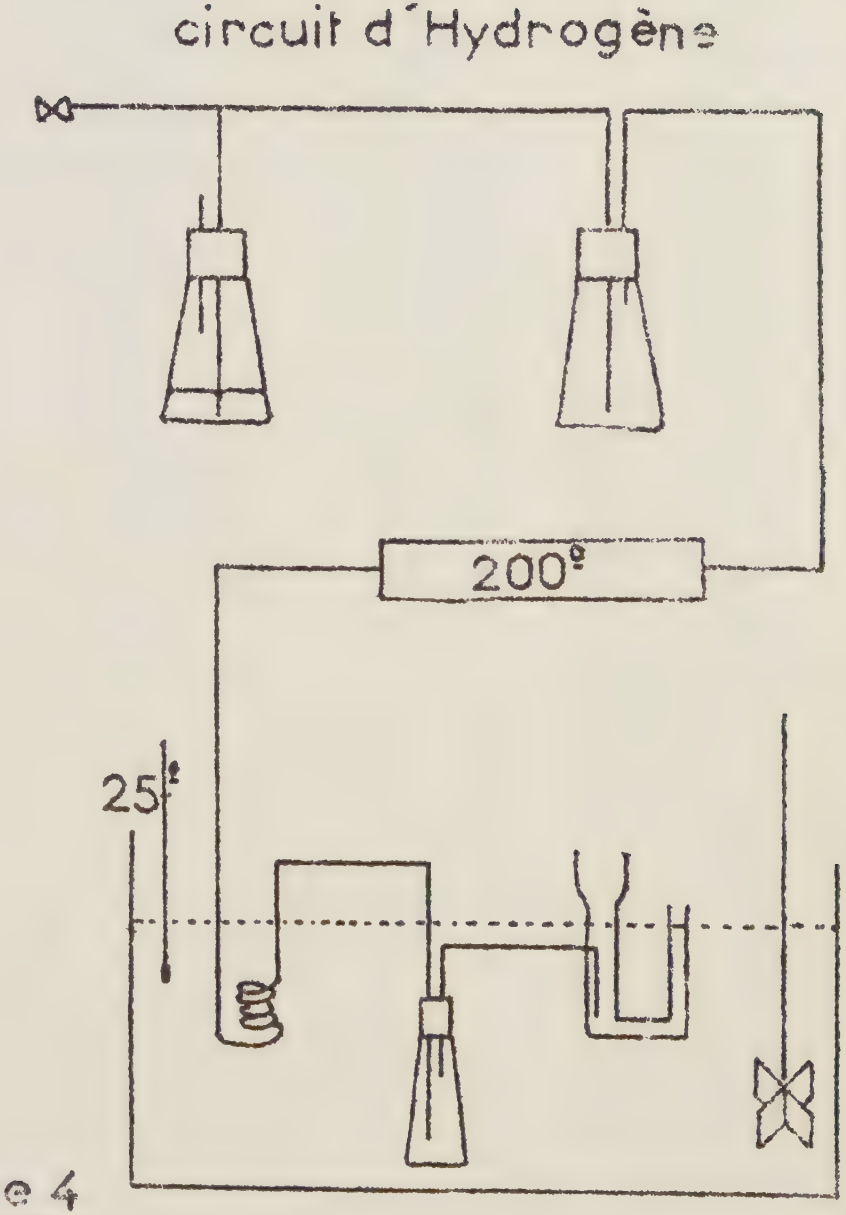


figure 4

La deuxième constante de l'acide thioglycolique étant très faible le gaz carbonique contenu dans l'air influence le pH des solutions. Nous avons donc préparé les solutions avec de l'eau décarbonatée (par ébullition sous courant d'azote), dans une boite à gants étanche contenant de l'azote (pour éviter l'oxydation de l'acide thioglycolique en dithioglycolique) débarassé de CO_2 par un barbotage préalable dans une solution de soude.

C. - Mesures.

Nous avons d'abord déterminé le potentiel de l'électrode de référence, compte tenu du potentiel de jonction liquide, en utilisant les solutions tampon de HITCHCOCK et TAYLOR (28)(29) :

HCl 0,01	pH_{250} = 1,085
HCl 0,01 + NaCl 0,09 N	" = 2,058
HCl 0,01 + KCl "	" = 2,078
KH_2PO_4 0,025 N + Na_2HPO_4 0,025 N	$pH_{25°}$ = 6,857
$Na_2B_4O_7$	" = 9,180

Nous avons trouvé pour ces différents tampons les potentiels E_{opH} que nous présentons dans le tableau avec ceux trouvés par HITCHCOCK et TAYLOR.

Tampons.	E_{opH} trouvés	E_{opH} Hitchcock et Taylor
HCl	0,2452 V	0,2450 V
HCl, NaCl	0,2441 V	0,2441 V
HCl, KCl	0,2440 V	0,2445 V
KH_2PO_4, Na_2HPO_4	0,2441 V	0,2442 V
$Na_2B_4O_7$	0,2441 V	0,2440 V

Nous avons donc utilisé pour les calculs 0,24405 v. pour valeur du potentiel de l'électrode de référence.

Pour déterminer la première constante de l'acide thioglycolique, nous avons utilisé une première solution contenant dans un volume total de 500 ml, 3,8034 g de thioglycolate monosodique anhydre et 15 ml d'une solution 0,98 N d'acide chlorhydrique soit :

$$(HS\text{-}CH_2\text{-}COO^-) = 0,0372 \text{ mole/litre} + (H^+)$$
$$(Na^+) = 0,0666 \quad " \quad "$$
$$(Cl^-) = 0,0294 \quad " \quad "$$
$$(HS\text{-}CH_2\text{-}COOH) = 0,0294 \quad " \quad " \quad -(H^+)$$

Pour différentes dilutions de cette solution, nous avons trouvé les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	E en volts	$E-E_{opH}$ corrigé pour la pression atmosphérique	pH	$\text{colog}\frac{m_{A^-}}{(m)HA}$	pK'
0,2161	0,4596	0,21625	3,655	$\bar{1},88723$	3,542
0,1827	0,4616	0,21825	3,689	$\bar{1},88456$	3,573
0,1414	0,4632	0,21965	3,712	$\bar{1},87750$	3,589
0,1292	0,4641	0,22065	3,729	$\bar{1},87442$	3,603
0,1153	0,4648	0,22135	3,741	$\bar{1},86993$	3,611
0,0812	0,4664	0,22305	3,770	$\bar{1},84716$	3,617

Nous avons utilisé une deuxième solution contenant dans 500 ml de solution : 3,8034 g de thioglycolate monosodique anhydre et 20 ml d'une solution N d'acide chlorhydrique.

soit :
$$(HS\text{-}CH_2\text{-}COO^-) = 0,0266 \text{ mole/litre} + (H^+)$$
$$(Na^+) = 0,0666 \quad " \quad "$$
$$(Cl^-) = 0,0400 \quad " \quad "$$
$$(HS\text{-}CH_2\text{-}COOH) = 0,0400 \quad " \quad " \quad -(H^+)$$

Aux différentes dilutions, nous avons trouvé pour cette solution les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	E en volts	$E-E_o$ corrigé	pH	$\text{colog}\frac{m_{A^-}}{m_{HA}}$	pK'
0,0812	0,4532	0,20975	3,545	0,09431	3,639
0,1153	0,4502	0,20675	3,494	0,12744	3,621
0,1414	0,4484	0,20515	3,467	0,14122	3,608
0,1631	0,4473	0,20405	3,449	0,14819	3,597
0,1825	0,4470	0,20375	3,444	0,15442	3,597
0,2159	0,4455	0,20225	3,418	0,15827	3,576

En portant en abscisse $\sqrt{\mu}$, et en ordonnée pK' = pH + colog $(A^-)/(HA)$, nous obtenons 2 droites qui se coupent sur l'axe des ordonnées donnant ainsi la valeur du pK à force ionique nulle (figure 5).

$pK_1 = 3,675$
$K_1 = 2,11.10^{-4}$

D'une façon analogue, nous avons déterminé la constante de la deuxième dissociation en utilisant une première solution contenant pour 500 ml 3,8034 g de thioglycolate monosodique anhydre et 20 ml d'une solution de soude 0,99 N décarbonatée.

soit : $(S\text{-}CH_2\text{-}COO^-) = 0,0396$ mole/litre - (OH^-)

$(HS\text{-}CH_2COO^-) = 0,0270$ " " + (OH^-)

$(Na^+) = 0,1062$ " "

Nous avons obtenu pour les différentes dilutions de cette solution les résultats suivants :

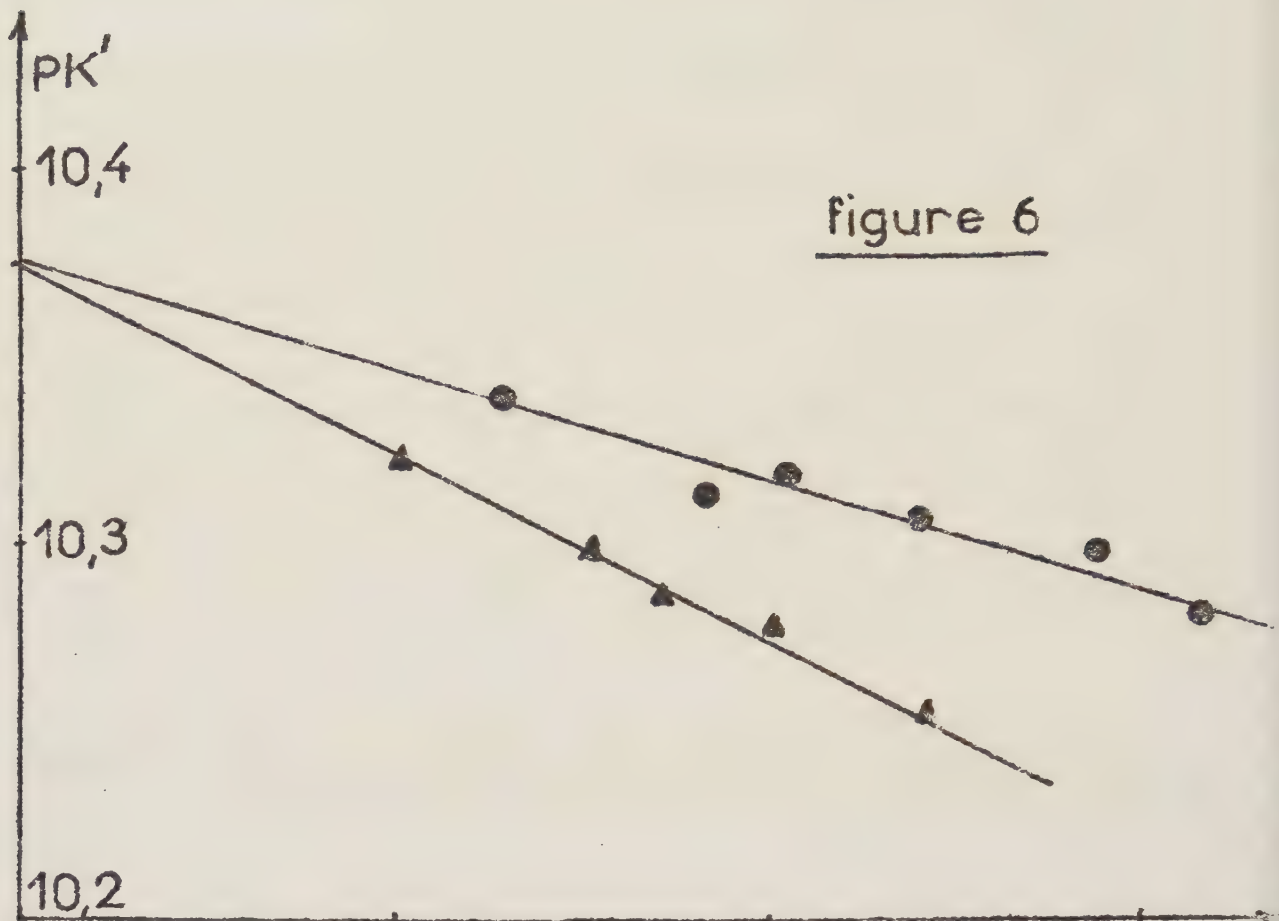


figure 6

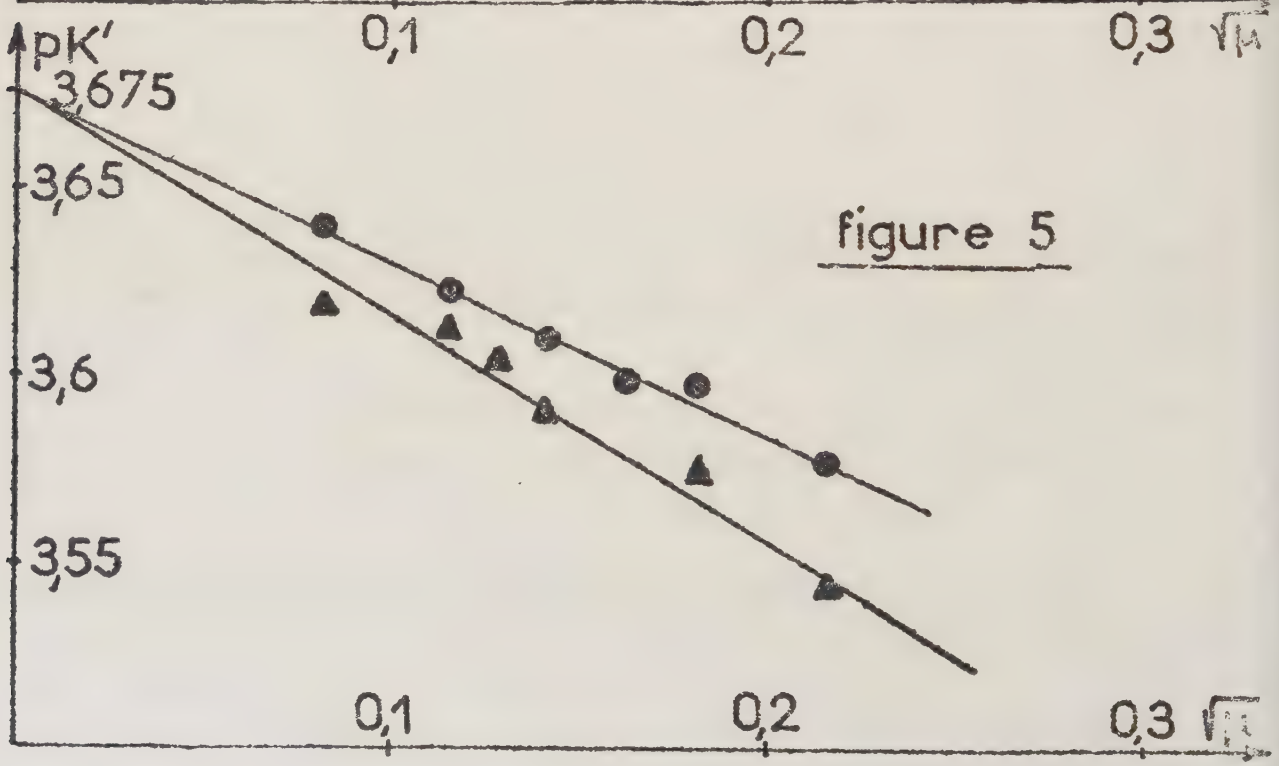


figure 5

$\sqrt{\mu}$	E en volts	$E-E_o$ corrigé	pH	colog $\frac{m_{A2^-}}{m_{HA^-}}$	pK'
0,128	0,8613	0,61785	10,443	$\bar{1}$,895	10,338
0,182	0,8614	0,61805	10,447	$\bar{1}$,865	10,312
0,203	0,8623	0,61885	10,460	$\bar{1}$,858	10,318
0,2408	0,8620	0,61856	10,455	$\bar{1}$,851	10,306
0,288	0,8618	0,61835	10,452	$\bar{1}$,846	10,298
0,315	0,8610	0,61755	10,438	$\bar{1}$,842	10,280

La deuxième solution que nous avons utilisée contient dans 500 ml : 3,8034 g de thioglycolate monosodique anhydre et 10 ml d'une solution 0,99 N de soude décarbonatée.

soit : $(^-S-CH_2-COO^-) = 0,0198$ mole/litre $-(OH^-)$

$(HS-CH_2-COO^-) = 0,0468$ " $+(OH^-)$

$(Na^+) = 0,0864$ "

Pour les différentes dilutions de cette solution, nous avons obtenu les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	E en volts	$E-E_o$ corrigé	pH	colog $\frac{m_{A^-}}{m_{HA^-}}$	pK'
0,108	0,8309	0,58755	9,931	0,39248	10,323
0,152	0,8300	0,59665	9,916	0,38299	10,299
0,170	0,8293	0,58595	9,904	0,38110	10,285
0,201	0,8290	0,58565	9,899	0,37894	10,278
0,241	0,8277	0,58435	9,877	0,37733	10,254

Sur la figure 6 nous présentons des droites obtenues qui se coupent sur l'axe des ordonnées pour donner la valeur du pK à force ionique nulle

$pK_2 = 10,373$
$K_2 = 4,21.10^{-11}$

II - CONSTANTE DE L'ACIDE METHYLTHIOGLYCOLIQUE.

L'acide méthylthioglycolique ne présente qu'une acidité :

$$CH_3\text{-}S\text{-}COOH = CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^- + H^+$$

dont la constante d'ionisation s'écrit, en utilisant les mêmes notations que pour l'acide thioglycolique :

$$K = \frac{(H^+)\,(CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-)}{(CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COOH)}$$

LARSSON (3), en 1930, a trouvé par conductimétrie $K = 1,927.10^{-4}$, cependant les méthodes d'extrapolation alors utilisées étaient peu rigoureuses . D'autre part, n'ayant pu obtenir une méthylation complète du groupement SH, nous pouvons penser que l'acide méthylthioglycolique qu'il avait utilisé pouvait contenir encore un peu d'acide thioglycolique.

Nous avons donc redéterminé la constante d'ionisation de l'acide méthylthioglycolique de la même façon que nous avons déterminé celle de l'acide thioglycolique.

Ces mesures ayant été faites longtemps après celles de l'acide thioglycolique, nous avons redéterminé le potentiel de l'électrode de référence compte tenu du potentiel de jonction liquide. Les différentes solutions tampon déjà utilisées pour l'acide thioglycolique , nous ont donné les résultats suivants :

pH	E_{opH}
1,085	0,2453 V
2,058	0,2450 V
3,657	0,2440 V
6,857	0,2444 V

Nous avons donc pris pour E^o_{pH} , la valeur 0,2444 V.

Pour une première série de mesure, nous avons utilisé une solution :

$(CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-) = 5,155.10^{-2}$ moles/litre + (H^+)

$(CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COOH) = 3,908.10^{-2}$ " " - (H^+)

$(Na^+) = 5,155.10^{-2}$ " "

Aux différentes forces ioniques nous avons obtenu les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	E en volts	$E-E_{opH}$ corrigé.	pH	$\text{colog}\frac{m_{A^-}}{m_{HA}}$	pK'
0,072	0,4725	0,2287	3,866	$\bar{1}$,85027	3,716
0,088	0,4722	0,2286	3,862	$\bar{1}$,85482	3,716
0,102	0,4708	0,2270	3,837	$\bar{1}$,86317	3,700
0,143	0;4698	0,2261	3,822	$\bar{1}$,87058	3,692
0,166	0,4690	0,2253	3,808	$\bar{1}$,87198	3,680

Pour une deuxième solution contenant les concentrations suivantes :

$(CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-) = 3,98.10^{-2}$ moles/litre + (H^+)

$(CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COOH) = 1,03.10^{-2}$ " " - (H^+)

$(Na^+) = 3,98.10^{-2}$ " "

Nous avons obtenu aux différentes forces ioniques les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	E en volts	$E-E_{opH}$ corrigé	pH	$\text{colog}\frac{m_{A^-}}{m_{HA}}$	pK'
0,063	0,5005	0,2568	4,341	$\bar{1}$,3589	3,700
0,0893	0,4984	0,2547	4,305	$\bar{1}$,3831	3,688
0,109	0,4974	0,2537	4,289	$\bar{1}$,3921	3,681
0,126	0,4967	0,2530	4,276	$\bar{1}$,3965	3,672
0,141	0,4957	0,2520	4,260	$\bar{1}$,3990	3,659

Nous obtenons ainsi deux droites de même ordonnée à l'origine, comme le montre la figure 7.

d'où :

$pK_{25°} = 374$
$K = 1,85.10^{-4}$

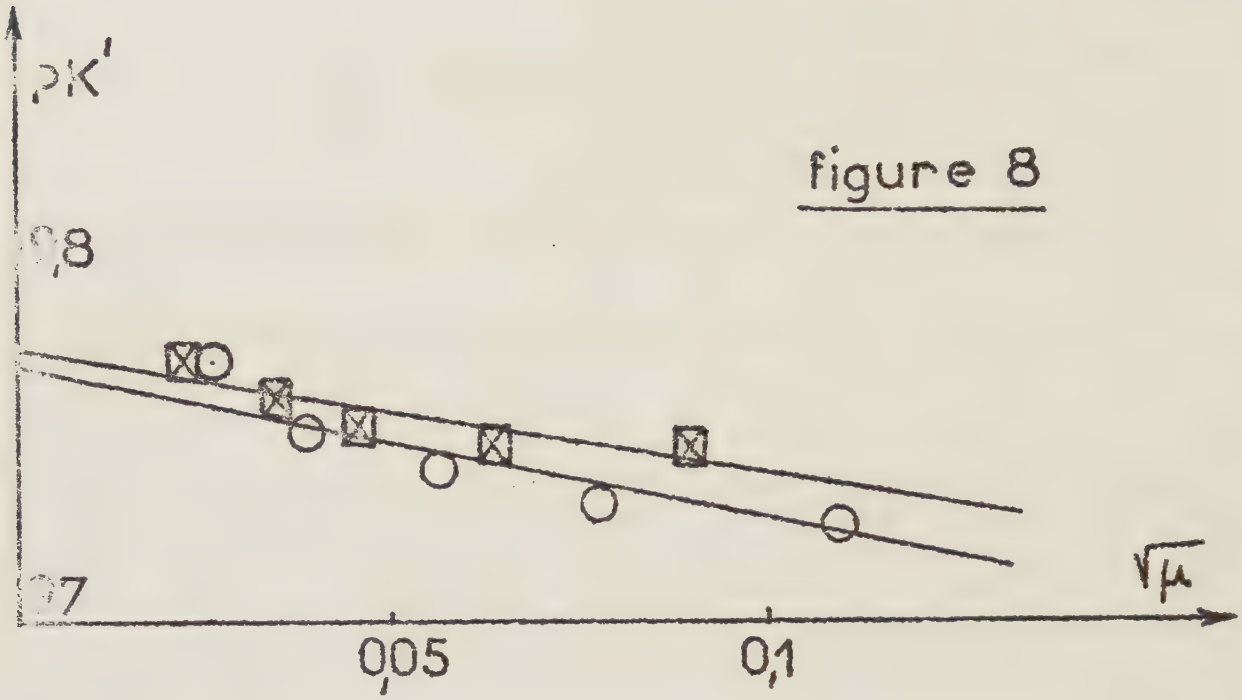


figure 8

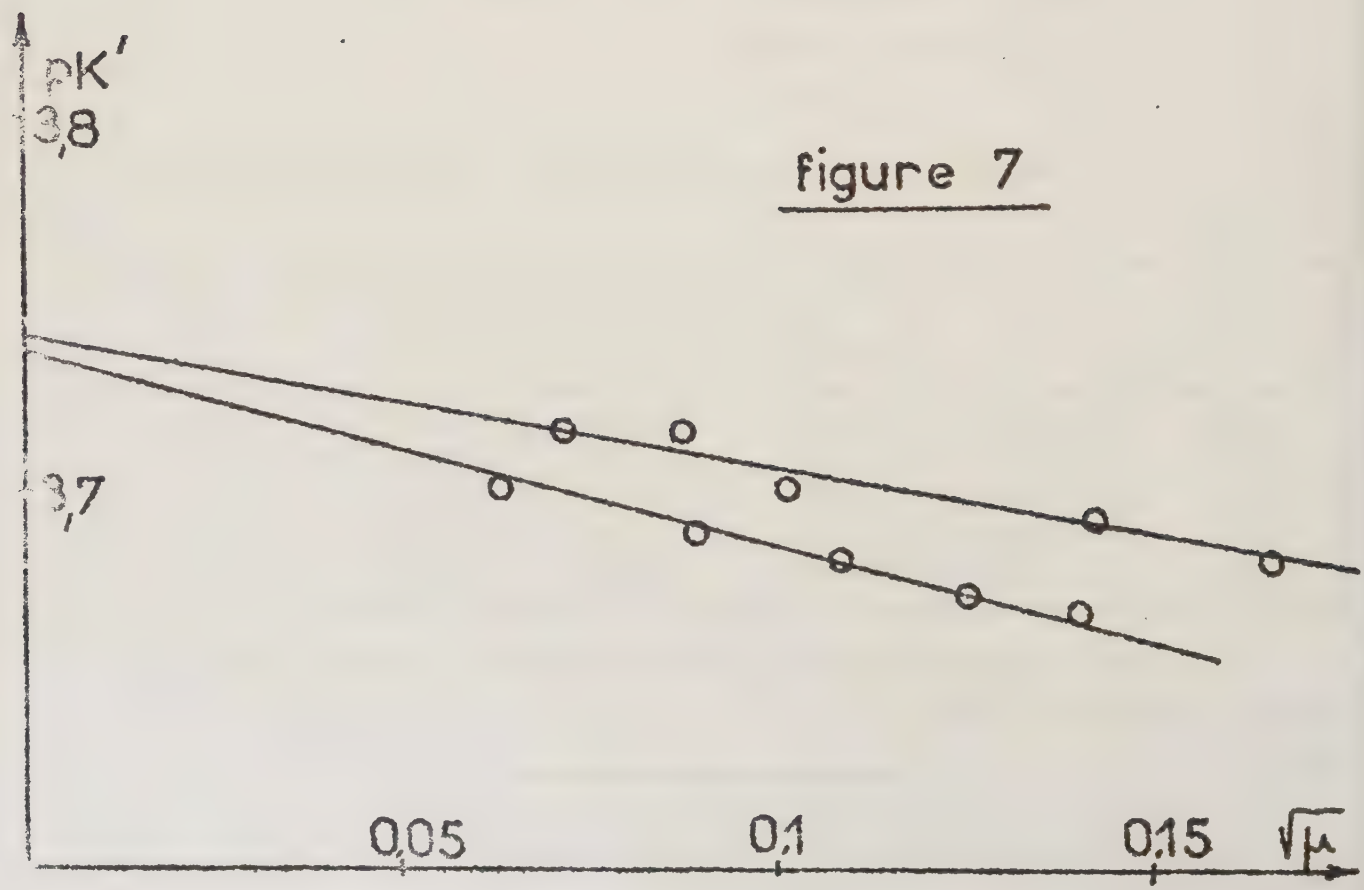


figure 7

III - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DU MERCAPTO-2-ETHANOL.

Le thioéthanol présente une acidité faible suivant l'équilibre :

$$OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SH = H^+ + OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S^-$$

La constante d'ionisation s'écrit :

$$K = \frac{(H^+)\,(OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S^-)}{(OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SH)}$$

en utilisant les mêmes notations que précédemment.

CALVIN (33) a déjà déterminé par titration potentiométrique, et trouve : pK = 9,5, mais cette valeur n'est valable que pour une certaine force ionique. Il est donc intéressant d'utiliser la méthode d'extrapolation de NIMS pour déterminer la valeur de cette constante pour une force ionique nulle.

Pour cette détermination nous nous sommes contenté de mesurer le pH avec une électrode en verre au lithium et un pHmètre TACUSSEL T S 4. Les mesures ont été faites sous azote dans une cellule comportant une enveloppe dans laquelle circulait de l'eau thermostatée à 25°.

L'appareil était étalonné par une solution de tampon au borate, analogue à celle utilisée pour la détermination de la deuxième constante de l'acide thioglycolique, et par une solution tampon pH 8,04 au phosphate (37).

Pour une solution dont les concentrations sont :

$(OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SH) = 1,1742.10^{-2}$ mole/litre + (OH^-)

$(OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S^-) = 0,824$ " " " - (OH^-)

$(Na^+) = 0,824$ " " "

nous avons trouvé aux différentes forces ioniques les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	pH	colog $\frac{m_{A^-}}{m_{HA}}$	pK'
0,091	9,59	0,155	9,745
0,064	9,59	0,157	9,747
0,045	9,59	0,161	9,751
0,032	9,59	0,168	9,758
0,022	9,58	0,188	9,768

Pour une deuxième solution dont les concentrations sont :

$(OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SH) = 0,762.10^{-2}$ mole/litre + (OH^-)

$(OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S^-) = 1,236.10^{-2}$ " " - (OH^-)

$(Na^+) = 1,236.10^{-2}$ " "

nous avons trouvé pour différentes forces ioniques les résultats suivants :

$\sqrt{\mu}$	pH	colog $\frac{m_{A^-}}{m_{HA}}$	pK'
0,11	9,93	$\bar{1}$,794	9,724
0,078	9,93	$\bar{1}$,799	9,729
0,056	9,93	$\bar{1}$,809	9,739
0,039	9,92	$\bar{1}$,829	9,749
0,026	9,90	$\bar{1}$,868	9,768

Nous obtenons ainsi deux droites de même ordonnée à l'origine comme le montre la figure 8.

pK = 9,77
$K = 1,7.10^{-10}$

IV - CONSTANTES DE L'ACIDE ETHYLENEDITHIO-DIGLYCOLIQUE.

L'acide éthylène dithiodiglycolique présente deux acidités très voisines :

$$COOH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COOH = H^+ + COOH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-$$

$$COOH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^- = H^+ + COO\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^{2-}$$

dont les constantes s'écrivent :

$$K_1 = \frac{(H^+)\,(COOH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-)}{(COOH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COOH)}$$

$$K_2 = \frac{(H^+)\,(COO\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^{2-})}{(COOH\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-)}$$

TIBERG (34) a évalué la constante moyenne par conductimétrie, et BIRGER ADELL (35) a déterminé ces constantes par potentiométrie en utilisant la méthode de calcul décrite par SIHVONEN (36) ; il trouve $pK_1 = 3,382$ et $pK_2 = 4,352$; ces valeurs sont corrigées pour une force ionique nulle en utilisant la loi approximative de Debye. Il nous a donc semblé intéressant d'appliquer la méthode des équilibres successifs de BJERRUM (9) à la détermination de ces deux constantes très voisines.

A. - Application de la méthode de BJERRUM au calcul des constantes d'ionisation très voisines d'un diacide.

Soit un diacide H_2A se dissociant suivant les 2 équilibres :

$$H_2A = H^+ + HA^-$$

$$HA^- = H^+ + A^{--}$$

$$K_1 = \frac{(H^+)\,(HA^-)}{(H_2A)}$$

$$K_2 = \frac{(H^+)\,(A^{2-})}{(HA^-)}$$

On peut considérer que H_2A et HA sont des complexes formés entre H^+ et A^{--}, suivant les équilibres :

$$H^+ + A^{--} = HA^-$$

$$HA^- + H^+ = H_2A$$

$$\frac{(HA^-)}{(H^+)\ (A^{--})} = \frac{1}{K_2} = k_1 \ ; \qquad \frac{(H_2A)}{(H^+)\ (HA^-)} = \frac{1}{K_1} = k_2$$

H^+ devient l'ion complexant et A^{--}, l'ion complexé. La concentration totale en ion complexant est égale à

$$2\ T_{H_2A} - (Na^+)\ ,$$

(T_{H_2A} étant la concentration totale en acide), la concentration en H^+ libre est donnée par la valeur du pH.

Le nombre moyen de formation étant le nombre d'agent complexant fixé par ion métallique, l'expression du nombre moyen de formation s'écrit :

$$\bar{n} = \frac{2\ T_{H_2A} - (Na^+) - (H^+)}{T_{H_2A}}$$

On trace ainsi la courbe de formation $\bar{n} = f(pH)$ et on en déduit les valeurs des constantes d'ionisation du diacide en calculant le coefficient de répartition par la pente de la tangente au point milieu. En utilisant la loi approximative de Debye, on calcule les valeurs de ces constantes à force ionique nulle.

B. - Mesures.

Nous avons tracé la courbe de titration d'une solution d'acide éthylène dithioglycolique M/100 avec de la soude N/2, avec une burette au 1/50°. Nous avons mesuré les pH avec un millivoltmètre Tacussel - type S3, une électrode en verre de Corning et une électrode au calomel (KCl saturé). Pour que la force ionique ne varie pas trop au cours de la titration, nous nous sommes mis en milieu KCl N/100. Le millivoltmètre étant étalonné par 3 solutions tampon :

HCl 0,1 N	pH = 1,085	
HCl 0,01 N ; KCl 0,09 N	pH = 2,078	
$KHC_4H_4O_6$ 0,03 N	pH = 3,567	(28)

Le calcul du nombre de formation effectué sur la moyenne de trois courbes de titration nous a donné les résultats suivants :

(Na^+)	$\bar{n}$	pH
$0,000.10^{-3}$	1,79	2,70
1,030. -	1,73	2,80
1,931 -	1,67	2,90
2,884 -	1,60	3,00
3,862 -	1,52	3,10
4,841 -	1,44	3,20
5,793 -	1,36	3,30
6,746 -	1,27	3,40
7,725 -	1,18	3,50
8,652 -	1,09	3,60
9,604 -	1,005	3,70
10,506 -	0,918	3,80
11,536 -	0,817	3,90
12,463 -	0,73	4,00
13,390 -	0,63	4,10
14,420 -	0,53	4,20
15,45 -	0,42	4,30
16,171 -	0,35	4,40
16,789 -	0,29	4,50
17,304 -	0,24	4,60

Nous avons ainsi obtenu la courbe de formation ci-contre (figure 9) dont la pente au point milieu :

$$\frac{d\bar{n}}{dpH} = - \frac{0,18}{0,2}$$

d'où :

$$x = 1,5$$

Or, au point milieu : $pH = 3,7$

d'où : $k = 2.10^{-4}$

donc : $k_1 = 6,0.10^{-4}$ et $k_2 = 6,7.10^{-5}$

d'où

$$pK_1 = 3,23 \quad \text{et} \quad pK_2 = 4,18$$

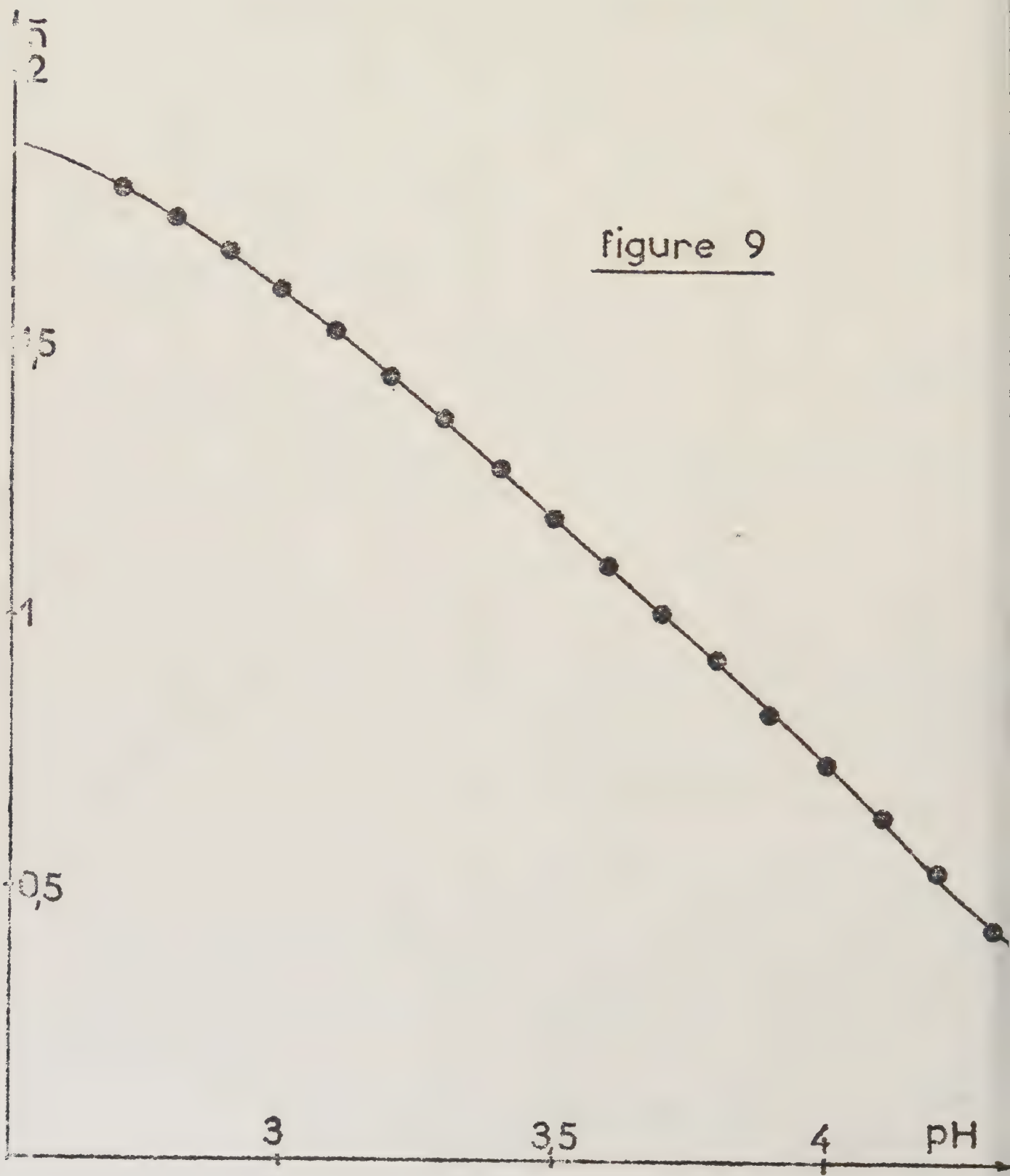


figure 9

La force ionique étant sensiblement égale à 10^{-2}, on peut calculer les constantes pour une force ionique nulle en utilisant la loi approximative de Debye :

$$pK_1^o = pK_1 - \log \gamma_{HA^-}$$

et $$pK_2^o = pK_2 - \log \gamma_{A^{--}} + \log \gamma_{HA^-}$$

or, $$\log \gamma = - 0,505\ z^2\ \sqrt{\mu}$$

d'où : $pK_1^o = 3,23 + 0,05 = 3,28$

et $pK_2^o = 4,18 + 0,15 = 4,33$

$K_1^o = 5,3 \cdot 10^{-4}$
$K_2^o = 4,7 \cdot 10^{-5}$

REMARQUE :

Connaissant ainsi les constantes thermodynamiques des acides complexants, nous pouvons calculer les constantes de stabilité des différents complexes.

CHAPITRE IV.

ETUDE DES COMPLEXES DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE ET DE SES DERIVES EN SOLUTION AQUEUSE.

1° PARTIE.

COMPLEXES DE L'ACIDE THIOGLYCOLIQUE.

A. - Travaux antérieurs.

En 1904, ROSENHEIM et DAVIDSON (60) ont préparé les thioglycolates de Na, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Hg, Pb, Ag, Sb, Bi, Cu, et signalent la formation de complexes. D'autres travaux signalent également la formation de complexes avec l'antimoine (61), le molybdène (62),(63), l'uranium (64), le mercure (65),(67), et l'argent (66).

D'autre part, l'action catalytique des ions ferreux, et cobalteux sur l'oxydation des acides à fonction thiol, a fait l'objet de plusieurs publications (68)(73), LEUSSING et KOLTHOFF (74) en particulier, ont spécialement étudié le thioglycolate ferreux. Au cours d'une étude comparative sur les complexes soufrés, LI et MANNING (25), ont déterminé par potentiométrie la stabilité du thioglycolate de Zn. Enfin, pendant nos recherches, LEUSSING (24), dans un premier article, en 1958, publiait les stabilités des complexes de Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} et Fe^{2+} déterminées par potentiométrie ainsi que les spectres d'absorption des complexes de cobalt, de nickel et de fer divalent. Dans une deuxième publication très récente (Septembre 1960), LEUSSING (75) concluait à la formation de composés de nickel polynucléaires.

B. - Etude potentiométrique.

Les complexes ne se formant pas avant la neutralisation de la première acidité de l'acide thioglycolique, nous n'avons pas eu à ajouter d'acide fort au mélange acide thioglycolique-sel métallique.

Nous avons opéré sous azote dans une cellule analogue à celle utilisée par M. PÂRIS (76). Nous avons employé de l'azote R, purifié par passage sur de la tournure de cuivre, dans un four à 300°. Le courant d'azote passe ensuite dans un serpentin de cuivre, plongé dans

l'eau froide pour refroidir le gaz ; puis dans un barboteur à eau, pour qu'il n'y ait pas de variation de concentration par évaporation au cours de la mesure. Les pH étaient mesurés au moyen d'un millivoltmètre Tacussel, type S3, avec une électrode en verre au lithium étalonnée par les solutions tampon suivantes :

Tampons	pH	Références.
Bitartrate	3,567	HITCHCOOK et TAYLOR (28)
Phosphate	5,29	SÖRENSEN (37)
Phosphate	6,857	HITCHCOOK et TAYLOR (28)
Phosphate	8,04	SÖRENSEN (37)
Borate	9,18	HITCHCOOK et TAYLOR (28)

Nous avons utilisé pour ces mesures de la soude N/2 préparée comme nous l'avons indiqué au chapitre I. Les volumes de soude ajoutés ont été mesurés avec une microburette au 1/50° vérifiée. Les solutions d'acide et de sel métallique ont été préparées comme nous l'avons indiqué au chapitre I.

I. - Détermination des formules par la méthode de CHABERECK.

La première acidité de l'acide thioglycolique joue le rôle d'acide fort, la deuxième celui de l'acide faible. Ainsi, le nombre d'ions hydrogène provenant du groupement SH libérés par la formation du complexe correspond au nombre d'agent complexant fixé. Pour faciliter la lecture des courbes de neutralisation obtenues, nous présentons les variations de pH, en fonction du rapport (OH)/(M), où la neutralisation de la première acidité ne figure pas .

Thioglycolate de Zn : Figure 10.

La concentration en métal reste fixe (2.10^{-3} M). Celle en agent complexant prend les valeurs :

$$2.10^{-3}\ ,\ 3.10^{-3}\ ,\ 4.10^{-3} \text{ et } 5.10^{-3}\ \text{M}$$

pour les rapports : (HA)/(M) = 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5.

La courbe pH = f (OH)/(M) obtenue pour (HA)/(M) = 1, présente deux points d'inflexion à tg verticale pour les valeurs 1 et 2 du rapport (OH)/(M). Ce premier saut de pH correspond à la neutralisation de tous

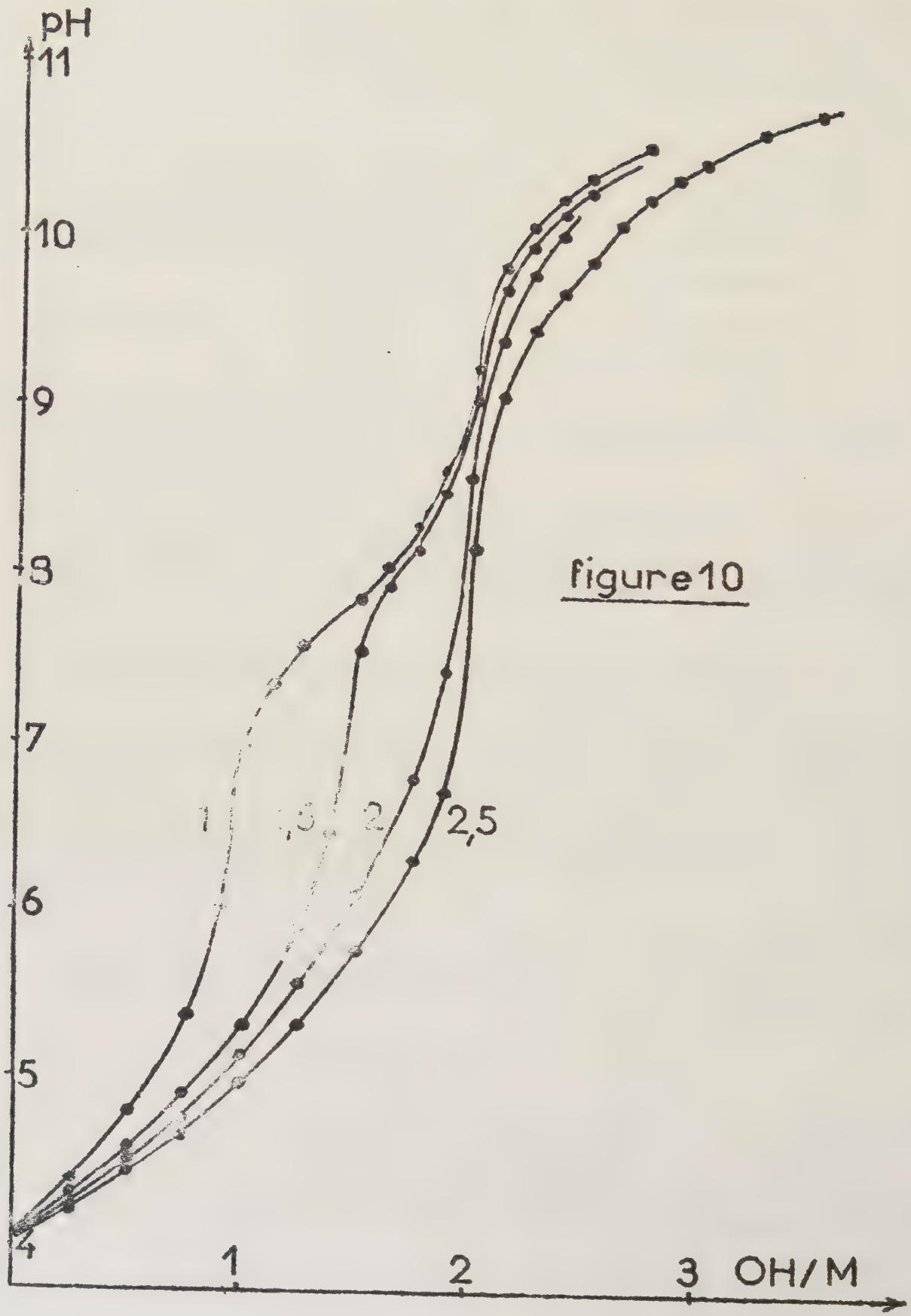


figure10

les ions (H^+) provenant du SH, qui se trouvent libérés sous forme d'acide fort. Le deuxième coïncide avec une précipitation d'hydroxyde. De même la courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 1,5 présente deux sauts à 1,5 et 2. Le deuxième correspondant à la précipitation d'hydroxyde.

Pour le rapport (HA)/(M) = 2, il n'y a plus précipitation d'hydroxyde, et la courbe ne présente q'un seul saut de pH pour (OH)/(M) = 2. De même la courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 2,5, présente un point d'inflexion à tg verticale pour (OH)/(M) = 2. La neutralisation de l'excès d'agent complexant qui se produit pour (OH)/(M) = 2,5 est peu nette.

Cette série de courbes nous montre donc que le composé stable en solution aqueuse, comprend deux molécules d'acide thioglycolique pour l ion Zn^{2+}. Même pour le rapport (HA)/(M) = 1 et 1,5, le complexe $Zn\,A_2$ se forme et le zinc non complexé est précipité sous forme d'hydroxyde. Le complexe Zn A signalé par LEUSSING (24) n'est pas suffisamment stable par rapport à $Zn\,A_2$ pour être isolé en solution aqueuse.

Thioglycolate de nickel : Figure 11.

La concentration en métal est de $2,5.10^{-3}$ M, celle de l'acide complexant prend les valeurs :

$1,25.10^{-3}$; $2,5.10^{-3}$; $3,75.10^{-3}$; 5.10^{-3} ; et $7,5.10^{-3}$ M, pour les différents rapports (HA)/(M) : 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3.

La courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 0,5 présente un saut de pH pour (OH)/(M) = 0,5 et correspond à la libération sous forme d'(H^+) fort de tous les ions H^+ du groupement thiol. Le deuxième saut coïncide avec une précipitation d'hydroxyde.

Pour le rapport (HA)/(M) = 1 le premier saut est obtenu pour la valeur 1 du rapport (OH)/M , le deuxième saut se fait pour (OH)/(M) = 2 sans que nous ayons observé de précipitation, mais seulement un changement de coloration. La solution passe alors du brun au rose violet. Il en est de même pour le rapport (HA)/M = 1,5 ; le premier saut se fait pour (OH)/M = 1,5, et le deuxième pour (OH)/(M) = 2.

La courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 2 ne présente qu'un saut de pH pour (OH)/(M) = 2, et il y a apparition de la coloration violette au même pH que précédemment. Pour (HA)/(M) = 3, nous obtenons un saut de pH pour la même valeur de (OH)/(M) que précédemment, avec apparition de la coloration violette à pH 8 , et l'acide en excès est neutralisé pour (OH)/(M) = 3.

Ces deux colorations observées impliquent la formation de deux complexes. D'autre part, n'ayant pas eu de précipitation pour le rapport (HA)/(M) = 1, le deuxième saut correspond à la fixation d'un (OH^-) par ion métallique. La coloration rose-violet serait donc due à un complexe hydroxylé de la forme NiA(OH). On pourrait penser que la coloration brune serait

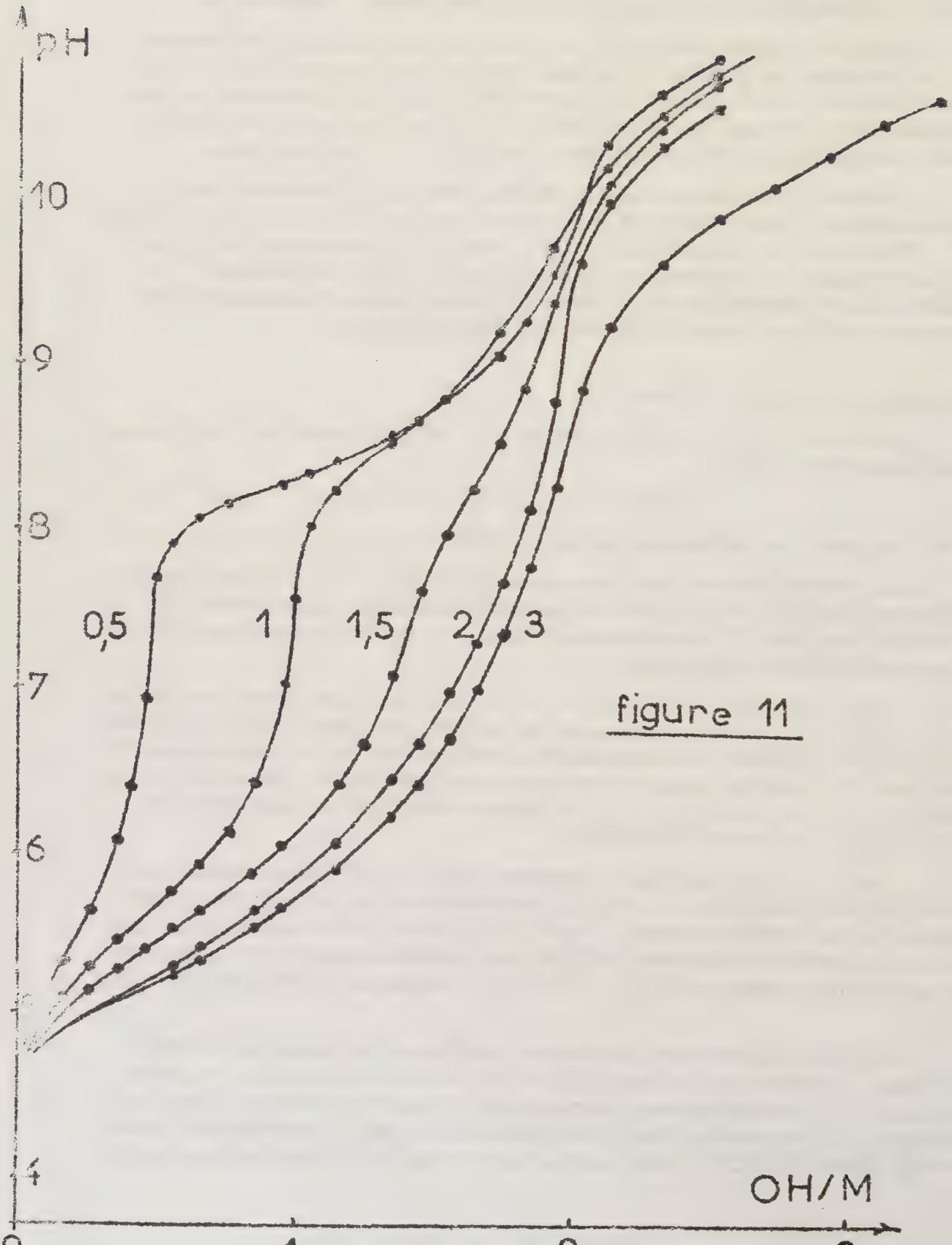


figure 11

due au complexe NiA, qui se transformerait ensuite en NiA(OH) violet, mais alors la coloration violette observée pour le rapport (HA)/(M) = 2 aurait dû apparaître pour une valeur de (OH)/(M) égale à 1, et non pour une valeur voisine de 2 . Nous sommes donc amené à conclure qu'il y a formation de NiA_2 et que la coloration brune correspond à ce complexe. L'étude spectrophotométrique nous montrera d'ailleurs que ce composé brun correspond bien au complexe NiA_2 . A pH 8 la concentration en ions (OH^-) est telle qu'il y a remplacement d'un agent complexant par un (OH^-) suivant la réaction :

$$NiA_2^{--} + OH^- = NiAOH + A^{--}$$

quand il y a un déficit d'agent complexant par rapport au métal, il y a une deuxième réaction concurrante :

$$Ni^{2+} + A^{--} + OH^- = NiAOH^-$$

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux énoncés par la première publication de LEUSSING (24), qui attribuait la coloration brune au complexe NiA, et la coloration violette au complexe NiA_2 sans avoir utilisé aucune méthode spécifique de détermination des formules de complexes.

Dans sa deuxième publication de Septembre 1960, LEUSSING (75) mettait en évidence des composés polynucléaires par la déformation des courbes de formation vers les basses températures (O°). En faisany varier la concentration en Ni à 15° il obtenait un nombre de formation de 1,5 à 1,6 . Nous avons fait également varier la concentration d'une solution ayant un rapport (HA)/(M) constant = 2, en restant à la même température de 25°. Les courbes obtenues pour la concentration en Ni de 0,002 M ; 0,003 M, et 0,004 M, présentaient une légère différence en milieu acide (pH plus acide pour une concentration supérieure) mais, présentaient toujours le même saut de pH pour (OH)/(M) = 2. En milieu alcalin les courbes sont sensiblement identiques. Cette expérience n'a donc pas mis en évidence de composés polynucléaires à la température de nos mesures.

Thioglycolate cobalteux : Figure 12.

La concentration en métal reste constante et égale à $2,5.10^{-3}$ M, celle de l'agent complexant prend les valeurs $2,5.10^{-3}$; $3,75.10^{-3}$; 5.10^{-3} et $7,5.10^{-3}$ M pour les différents rapports (HA)/(M) : 1 ; 1,5 ; 2 ; 3.

Comme pour le thioglycolate de Ni, la courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 1 présente un premier saut de pH pour (OH)/(M) = 1, correspondant à la neutralisation sous forme d'acide fort de tous les ions H^+ du groupement SH. Au cours du deuxième saut, qui se produit pour (OH)/(M) = 2, nous n'avons observé aucune précipitation, mais seulement une légère diminution de la coloration jaune vert difficilement appréciable.

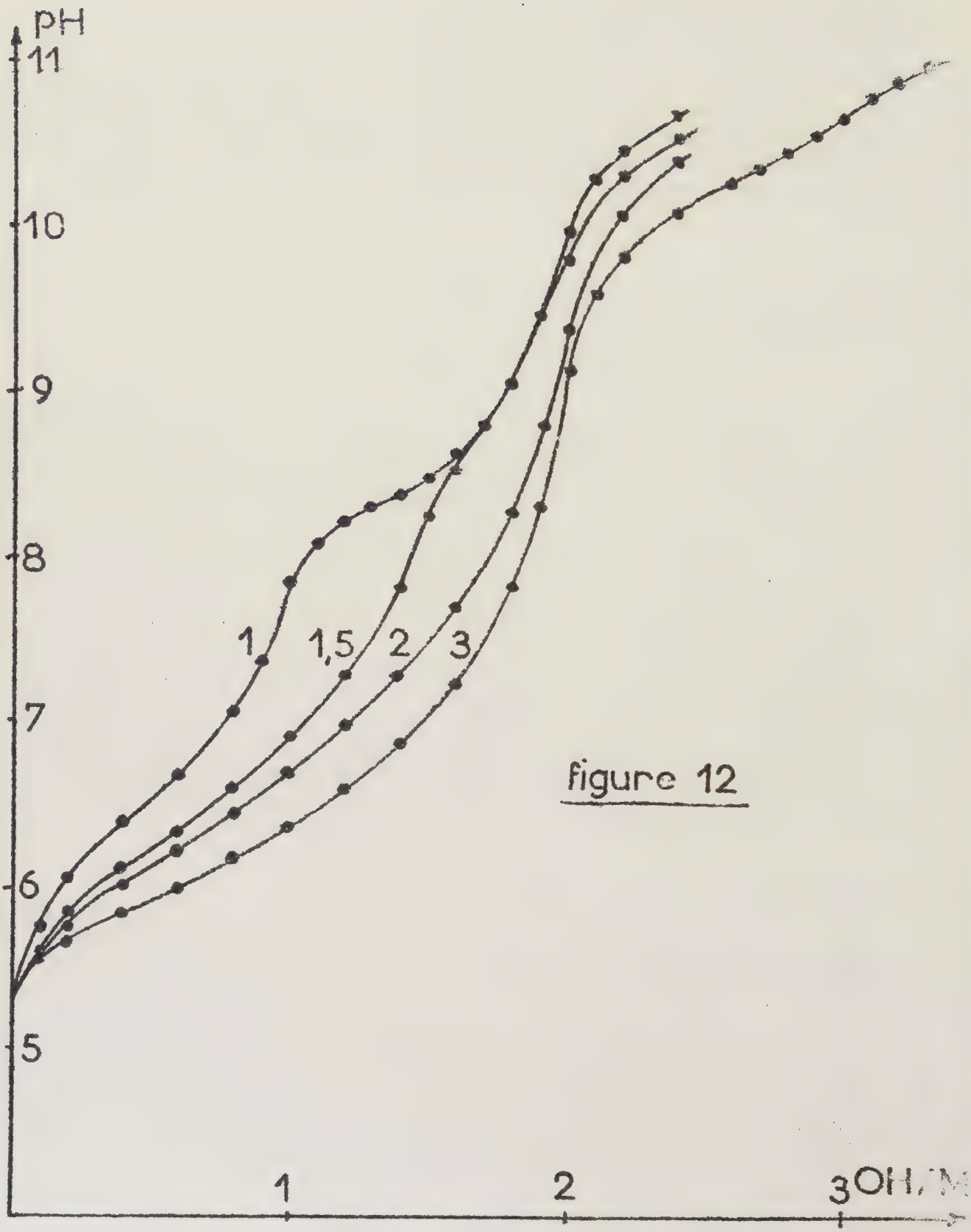


figure 12

Pour les rapports (HA)/(M) = 1,5 ; 2 et 3, on obtient les mêmes résultats que pour le thioglycolate de nickel.

L'absence de précipité d'hydroxyde pour les rapports (HA)/(M) = 1 et 1,5, nous porte à conclure que nous nous trouvons dans un cas analogue à celui du nickel. Les deux complexes stables en solution aqueuse sont donc CoA_2 et CoAOH. A pH 8 il y a remplacement d'un agent complexant par un ion OH^-; réaction identique à celle que nous avons signalée pour le complexe de nickel. Ceci expliquerait les deux spectres d'absorption que LEUSSING (24) présente dans sa première publication, et qu'il attribue cependant sans plus de raison que pour le nickel aux complexes CoA et CoA_2.

Thioglycolate ferreux : Figure 13.

La concentration de Fe^{++} reste constante et égale à 2.10^{-3} M, et celle de l'agent complexant prend les valeurs 2.10^{-3} ; 3.10^{-3} ; 4.10^{-3}; et 5.10^{-3} M, pour les différents rapports (HA)/(M) ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5.

L'étude du thioglycolate ferreux par la méthode de CHABERECK, illustre la limite d'application de cette méthode dont nous avons parlé dans le chapitre II. En effet, les sauts de pH sont peu nets en raison de la faible stabilité de ce complexe.

Pour le rapport (HA)/(M) = 1, nous obtenons un premier saut peu net pour (OH)/(M) = 1, puis un deuxième saut correspondant à la précipitation du fer non complexé sous forme d'hydroxyde. On obtient de même une précipitation pour le rapport (HA)/(M) = 1,5. Pour le rapport (HA)/(M) = 2, on n'observe aucune précipitation, et la courbe présente un saut de pH pour (OH)/(M) = 2 . Avec la courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 2,5, on obtient toujours un saut de pH pour (OH)/(M) = 2, et on neutralise ensuite l'acide en excès.

Nous voyons donc que le composé FeA n'est pas suffisamment stable par rapport au complexe final FeA_2. Si FeA avait été assez stable pour exister seul en solution aqueuse, la courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) = 1, n'aurait dû présenter qu'un seul saut pour (OH)/(M) = 1, et il n'y aurait pas dû avoir de précipitation.

REMARQUE :

Le complexe de manganèse n'est pas suffisamment stable pour que nous puissions utiliser cette méthode.

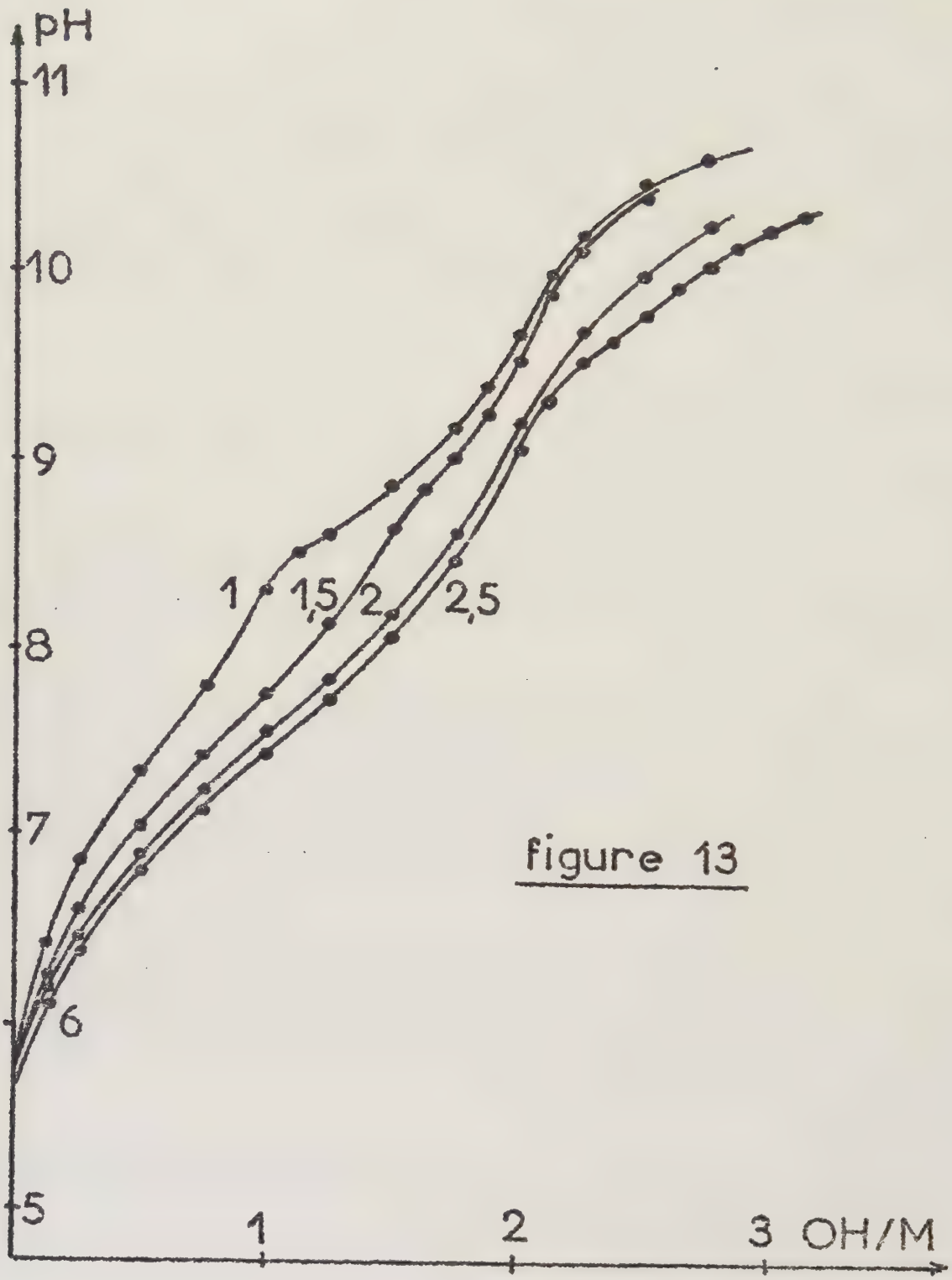


figure 13

II - Détermination des constantes de stabilité par la méthode de BJERRUM.

Pour déterminer les constantes de stabilité, nous avons tracé les courbes de titration des solutions 10^{-2} M en acide thioglycolique, et 10^{-3}M en sel métallique.

Nous présentons, figure 14, l'ensemble des courbes de titration obtenues avec l'acide thioglycolique seul, et en présence des différents cations. Cet ensemble nous montre bien les différents pH auxquels se forment les complexes, ce qui permet déjà de déduire l'ordre des stabilités :

$$Zn > Ni > Co > Fe > Mn$$

Le calcul du nombre de formation effectué pour chaque cation sur la moyenne de 3 courbes de titration, nous a donné les résultats que nous présentons dans les tableaux suivants :

Thioglycolate de zinc.

$T_{H_2A} = 9,476.10^{-3}$; $T_M = 1,003.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA^{2-}	$\bar{n}$
1,51	$7,79.10^{-3}$	4,20	8,35	0,40
1,67	8,61 -	4,40	8,10	0,60
1,85	9,53 -	4,60	7,90	1,00
1,99	10,25 -	4,80	7,70	1,36
2,07	10,66 -	5,00	7,49	1,56
2,11	10,86 -	5,20	7,29	1,63
2,15	11,07 -	5,40	7,09	1,75
2,17	11,17 -	5,60	6,89	1,79
2,19	11,27 -	5,80	6,69	1,86
2,21	11,38 -	6,00	6,50	1,94
2,22	11,43 -	6,40	6,10	1,97
2,23	11,48 -	6,80	5,7	2,01

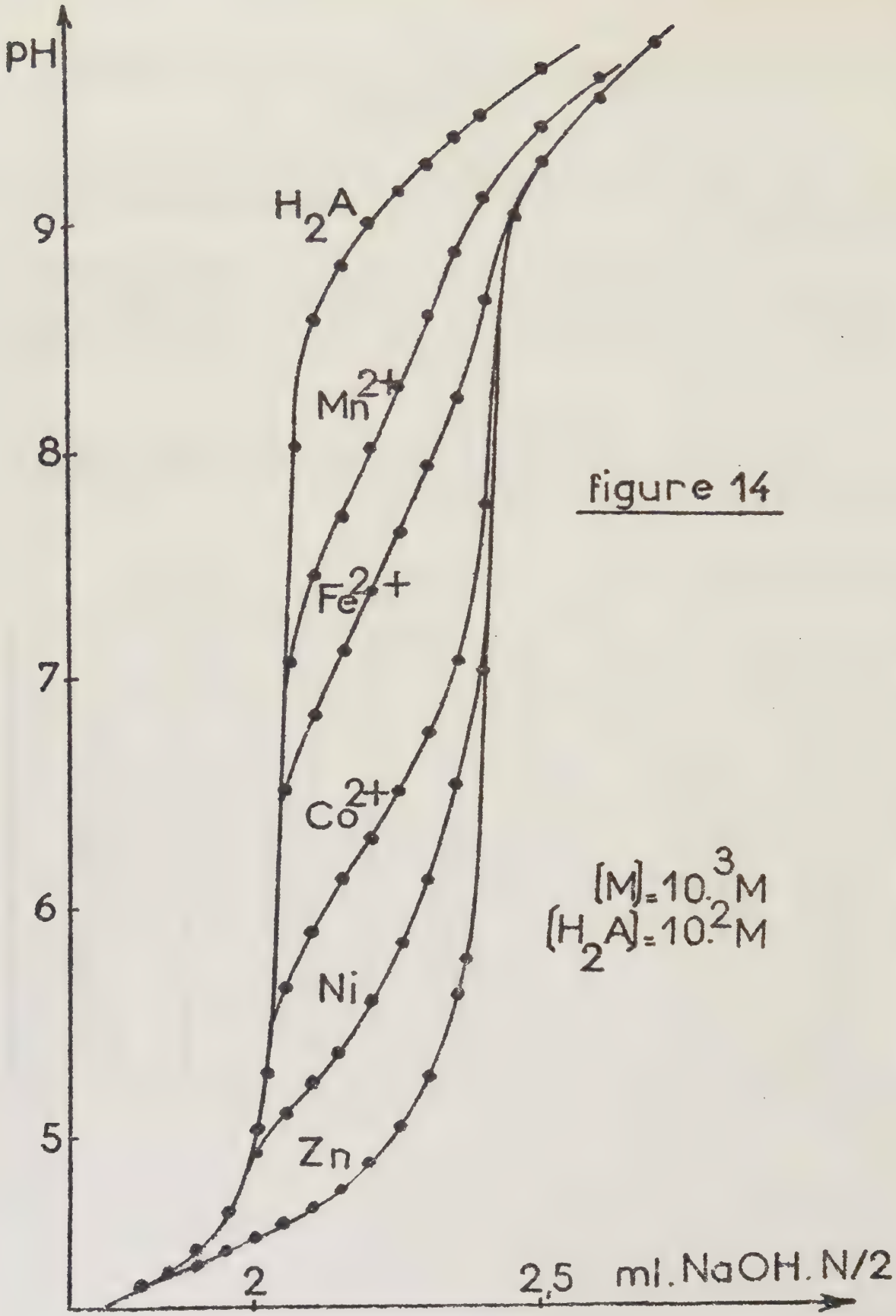


figure 14

Thioglycolate de nickel. $T_{H_2A} = 8,71.10^{-3}$; $T_M = 1,001.10^{-3}$

Pour ce complexe, nous avons utilisé de la soude normale avec une microburette au 1/100°.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA^{2-}	$\bar{n}$
0,82	$8,61.10^{-3}$	5,00	7,47	0,30
0,84	8,82 -	5,10	7,37	0,42
0,86	9,03 -	5,20	7,27	0,58
0,895	9,4 -	5,40	7,08	0,85
0,910	9,56 -	5,60	6,89	1,00
0,945	9,93 -	5,80	6,70	1,27
0,965	10,13 -	6,00	6,51	1,46
0,99	10,39 -	6,50	6,03	1,70
1,01	10,62 -	7,00	5,54	1,92
1,02	10,71 -	7,50	5,05	2,00

Thioglycolate cobalteux. $T_{H_2A} = 9,476.10^{-3}$; $T_M = 1,02.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA^{2-}	$\bar{n}$
1,83	$9,424.10^{-3}$	5,40	7,012	0,13
1,86	9,579 -	5,60	6,813	0,21
1,90	9,785 -	5,80	6,618	0,38
1,945	10,016 -	6,00	6,428	0,58
1,965	10,119 -	6,10	6,332	0,68
1,99	10,248 -	6,20	6,238	0,80
2,015	10,377 -	6,30	6,144	0,92
2,04	10,506 -	6,40	6,050	1,04
2,07	10,660 -	6,50	5,959	1,20
2,095	10,789 -	6,60	5,864	1,33
2,115	10,892 -	6,70	5,771	1,42
2,13	10,969 -	6,80	5,672	1,50
2,15	11,072 -	6,90	5,579	1,60
2,16	11,124 -	7,00	5,482	1,65
2,18	11,227 -	7,20	5,287	1,75
2,19	11,278 -	7,40	5,090	1,79
2,195	11,304 -	7,60	4,892	1,81
2,225	11,458 -	8,20	4,301	1,94
2,24	11,536 -	8,40	4,105	1,98

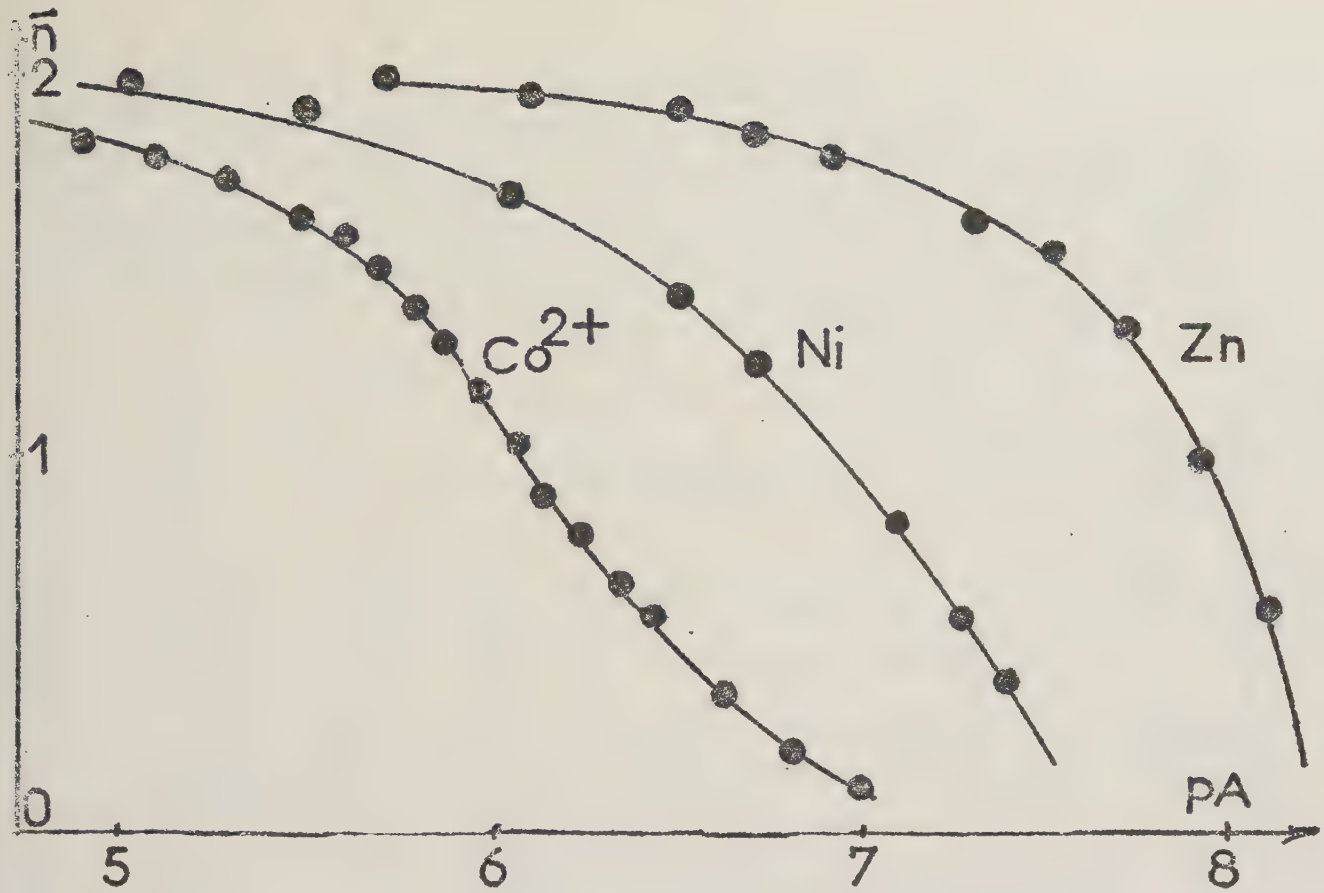
Thioglycolate ferreux. $T_{H_2A} = 9,476.10^{-3}$; $T_M = 1,05.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA^{2-}	$\bar{n}$
1,88	$9,682.10^{-3}$	6,60	5,809	0,23
1,91	9,836 -	6,80	5,615	0,38
1,955	10,068 -	7,00	5,427	0,62
2,00	10,300 -	7,20	5,238	0,86
2,035	10,480 -	7,40	5,047	1,05
2,065	10,634 -	7,60	4,855	1,19
2,09	10,763 -	7,80	4,661	1,33
2,125	10,943 -	8,00	4,472	1,50
2,165	11,149 -	8,20	4,283	1,71
2,19	11,278 -	8,40	4,090	1,80
2,215	11,407 -	8,60	3,897	1,90
2,235	11,510 -	8,80	3,702	1,92

Thioglycolate manganeux. $T_{H_2A} = 9,527.10^{-3}$; $T_M = 1,00.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	PA^{2-}	$\bar{n}$
1,888	$9,723.10^{-3}$	7,00	4,60	0,20
1,90	9,785 -	7,20	4,40	0,26
1,923	9,903 -	7,40	4,21	0,37
1,955	10,068 -	7,60	4,02	0,53
1,99	10,248 -	7,80	3,83	0,70
2,03	10,454 -	8,00	3,64	0,89
2,055	10,583 -	8,20	3,44	1,01
2,08	10,712 -	8,40	3,25	1,10
2,116	10,897 -	8,60	3,06	1,24
2,16	11,124 -	8,80	2,87	1,39
2,205	11,355 -	9,00	2,68	1,50
2,265	11,664 -	9,20	2,52	1,63
2,345	12,076 -	9,40	2,41	1,79
2,445	12,591 -	9,60	2,31	1,94
2,565	13,209 -	9,80	2,25	2,04

Nous présentons, figure 15, l'ensemble des courbes de formation de ces complexes.



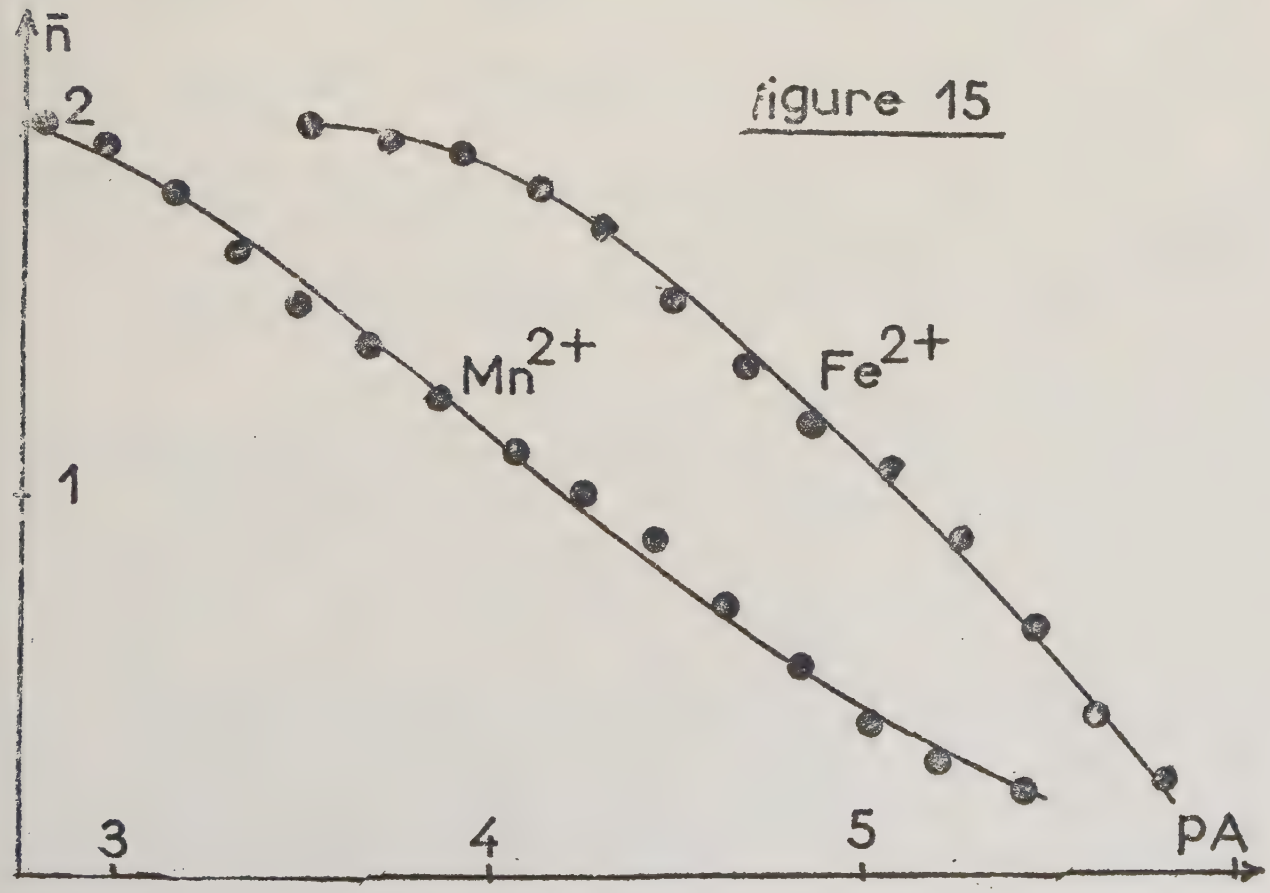


figure 15

Nous pouvons constater que dans aucun des cas la formation du complexe final ne se fait en deux étapes successives. Comme nous l'a déjà montré la méthode de CHABERECK, les complexes intermédiaires MA ne sont pas suffisamment stables par rapport aux complexes MA_2 pour que l'on puisse avoir d'abord formation de MA puis formation de MA_2. Pour déterminer les constantes de stabilité de ces complexes, il est donc préférable de déterminer le coefficient de répartition, comme nous l'avons indiqué au chapitre II.

Complexe	$d\bar{n}/dpA$	Δ	x	k	k_1	k_2	K
Zn	-1,87	0,81	0,235	$7,0.10^7$	$3,29.10^7$	$1,49.10^8$	$4,9.10^{15}$
Ni	-1,15	0,50	1,00	$8,0.10^6$	$1,6.10^7$	4.10^6	$6,4.10^{13}$
Co	-1,65	0,716	0,397	$1,2.10^6$	$9,5.10^5$	$1,51.10^6$	$1,44.10^{12}$
Fe	-0,0875	0,38	1,6	1.10^5	$3,2.10^5$	$3,12.10^4$	$1,0.10^{10}$
Mn	-0,76	0,33	2,0	$1,6.10^4$	$6,4.10^4$	4.10^3	$2,5.10^8$

Ces résultats sont comparables à ceux donnés par LEUSSING (24) :

ZnA_2 $1,1.10^{15}$; NiA_2 $3,4.10^{13}$; CoA_2 $1,4.10^{12}$; FeA_2 $1,7.10^{10}$; MnA_2 $3,6.10^7$.

Au cours de la formation des complexes, la force ionique restant sensiblement constante et égale à 10^{-2}, on peut calculer les valeurs de ces constantes pour une force ionique nulle.

$$\log K_o = \log K + \log \gamma_{MA_2^{2-}} - \log \gamma_{M^{2+}} - 2 \log \gamma_{A^{2-}}$$

$$\log K_o = \log K + 0,40$$

Complexes	log K	$\log K_o$	K_o
ZnA_2	15,69	16,09	$1,2.10^{16}$
NiA_2	13,80	14,20	$1,6.10^{14}$
CoA_2	12,16	12,56	$3,6.10^{12}$
FeA_2	10,00	10,40	$2,5.10^{10}$
MnA_2	8,39	8,79	$6,1.10^8$

C. - Etude spectrophotométrique.

Comme l'avait déjà vu LEUSSING, nous avons pu constater que tous ces complexes ainsi que l'acide thioglycolique présentent une forte absorption dans l'ultra-violet. Les complexes de zinc et de manganèse sont incolores et ne présentent pas d'absorption dans le visible. Pour le thioglycolate ferreux, légèrement coloré en jaune, nous n'avons pas trouvé d'absorption caractéristique permettant des mesures quantitatives. Mais les deux complexes de nickel que nous avons mis en évidence par potentiométrie présentent chacun entre 450 et 650 mμ deux spectres d'absorption bien caractéristiques (Figure 16), permettant des mesures quantitatives . Les deux spectres sont d'ailleurs identiques à ceux obtenus par LEUSSING (24).

Le spectre n° 1, qui présente un épaulement à 550 mμ, correspond au complexe brun. Il a été déterminé sur une solution 10^{-2} M en nickel et 3.10^{-2} M en acide thioglycolique, exempte d'oxygène et tamponnée à pH 5,3.

Le spectre n° 2, qui présente un maximum à 512 mμ, correspond au complexe violet. Il a été déterminé sur une solution de composition identique à la précédente, mais à pH = 9,5.

Pour ces mesures, nous avons utilisé des cuves de 5 cm de longueur avec un spectrophotomètre à double faisceau LERES.

Il n'était pas possible d'utiliser la méthode de JOB pour le complexe violet ; le pH étant trop alcalin, il y avait précipitation d'hydroxyde, pour les solutions qui contenaient un défaut d'agent complexant.

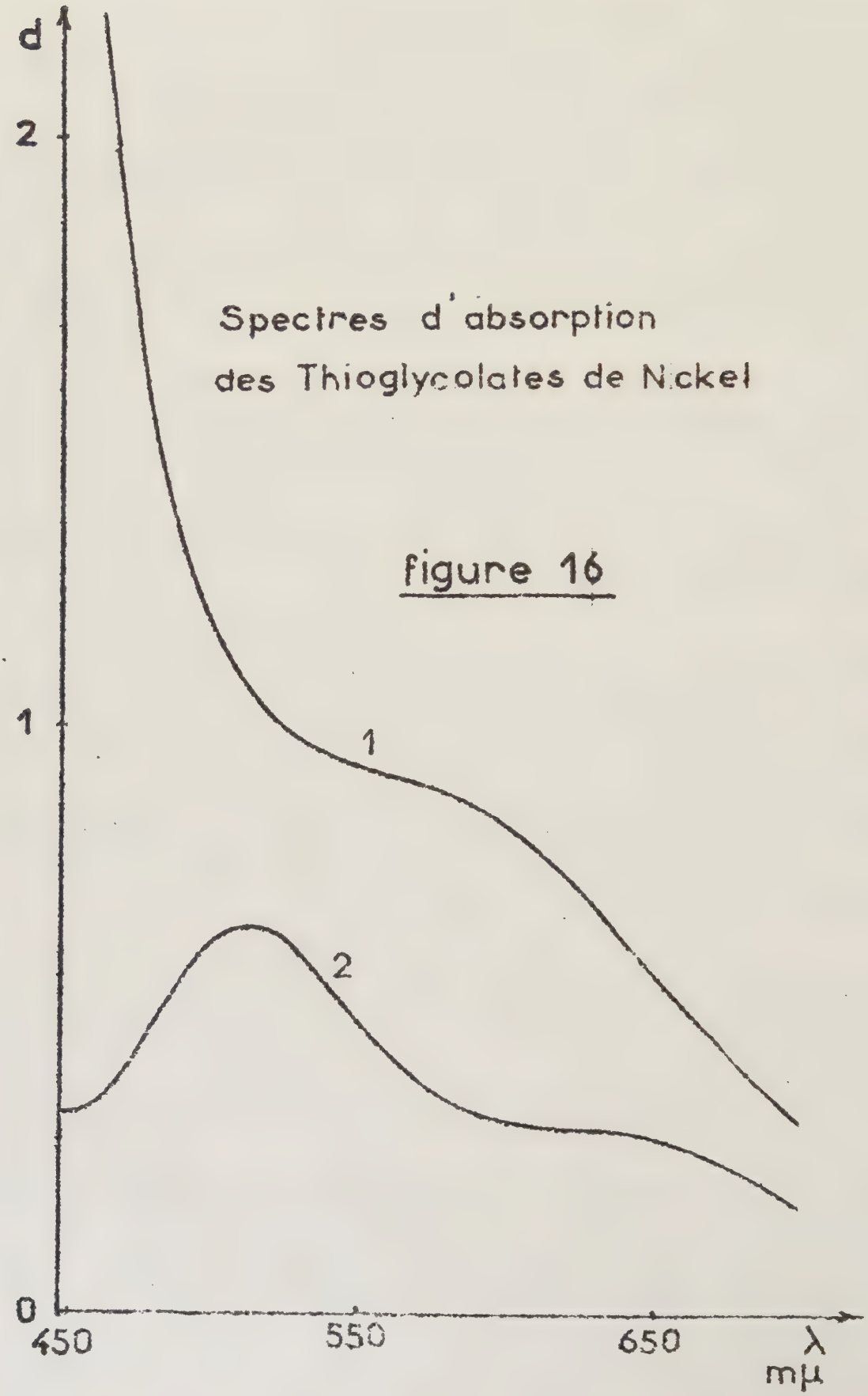
Mais nous avons pu l'utiliser pour le complexe brun qui se forme à un pH auquel aucune précipitation d'hydroxyde ne peut intervenir . D'autre part, il présente une absorption caractéristique à 550 mμ, et les coefficients d'extinction de l'acide et du sel sont négligeables à cette longueur d'onde devant celui du complexe.

Nous avons utilisé, pour ces mesures, une solution M/10 en complexant, et une autre M/10 en Ni^{++}. Nous préparions les solutions de mesure de sorte que (HA) + (M) = 3.10^{-2}, et que la concentration en tampon soit 10 fois supérieure. Nous avons ainsi travaillé en tampon acétique à pH 5,4.

Nous avons obtenu les résultats ci-après, illustrés par la figure 17.

Ces résultats nous montrent donc que le maximum de densité optique est obtenu pour une valeur du rapport (HA)/(HA) + (M), égale à 0,63.

Le complexe brun correspond donc bien au complexe NiA_2 comme nous l'avait montré l'étude potentiométrique.



Spectres d'absorption
des Thioglycolates de Nickel

figure 16

d	(HA)/(HA) + (M)	d	(HA)/(HA) + (M)
0,19	0,94	0,82	0,48
0,39	0,87	0,75	0,42
0,62	0,81	0,62	0,35
0,78	0,74	0,47	0,28
0,87	0,68	0,33	0,21
0,92	0,61	0,17	0,14
0,90	0,55		

En nous plaçant à un pH tel que l'hydroxo-complexe ne se forme pas, nous avons pu également appliquer la méthode de KORTÜM, pour déterminer la constante de stabilité du complexe NiA_2. Pour ces mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre Jobin-Yvon, avec des cellules de 4 cm. Une concentration en métal de $1,001.10^{-3}$ M, et en tampon acétique de 10^{-1} M. Dans la cellule de référence, nous plaçons les mêmes solutions que dans la cellule de mesure, sans le métal.

d	T_{H_2A}	pH	$1/A^2$	$1/\bar{\varepsilon}$
0,16	$2,01.10^{-2}$	5,30	$3,85.10^{13}$	6,3
0,30	$3,015.10^{-2}$	5,30	$1,7.10^{12}$	3,3
0,40	4,02 -	5,31	8,7 -	2,5
0,47	5,03 -	5,31	5,58 -	2,13
0,53	6,03 -	5,32	3,68 -	1,89

Sur la figure 18, nous présentons la droite qui nous permet de connaître le coefficient d'extinction moléculaire du complexe

$$1/\varepsilon_{MA_2} = 1,410^{-3}$$

et de calculer la constante de stabilité.

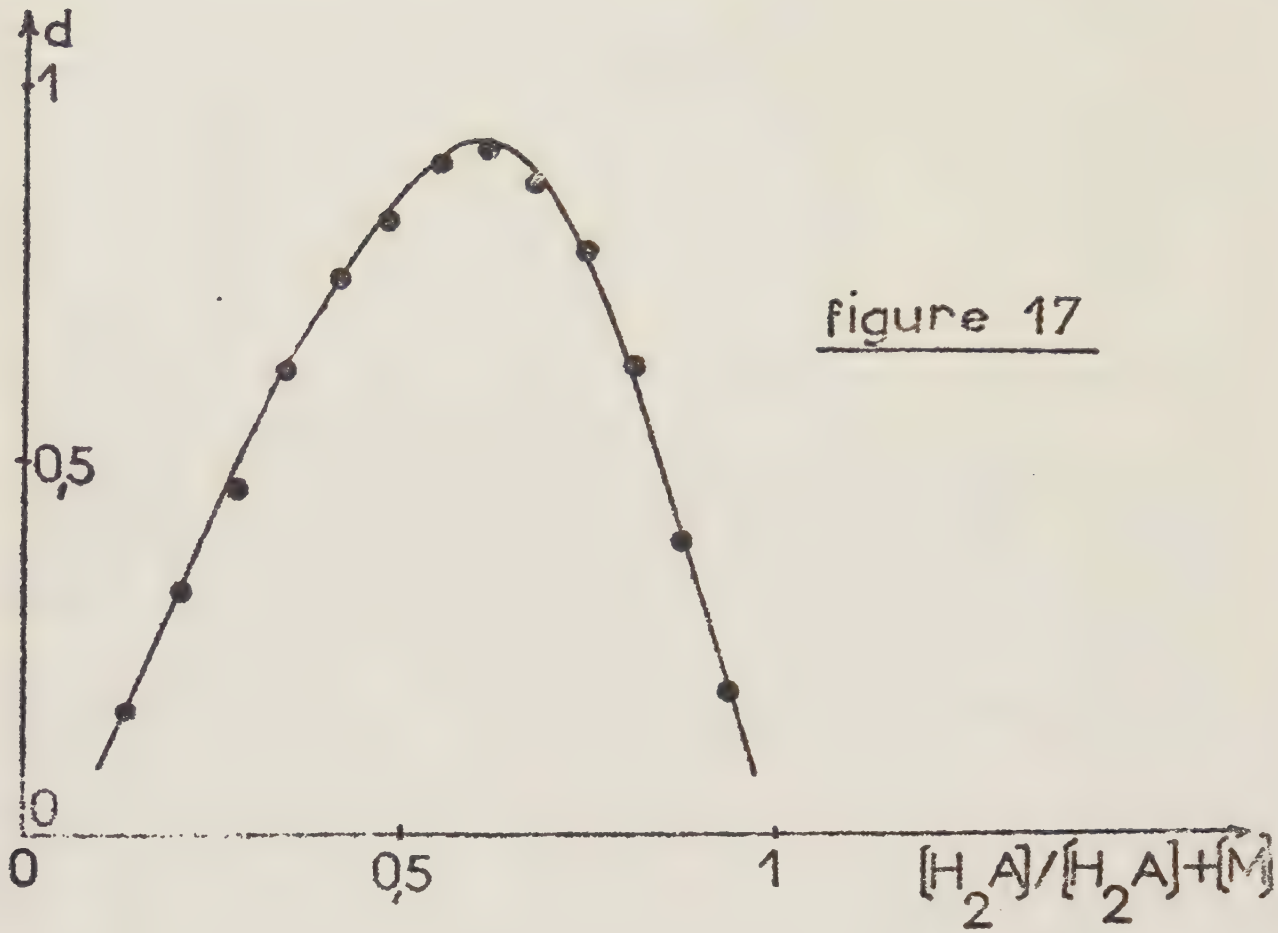


figure 17

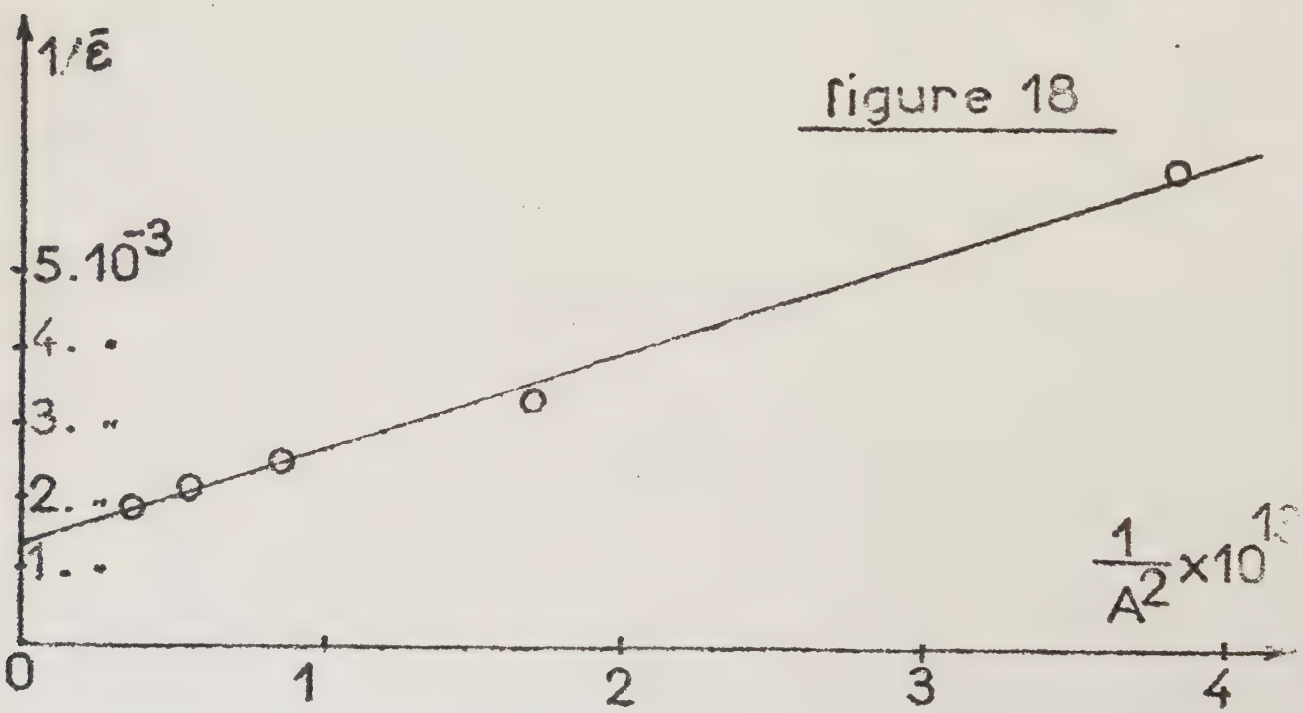


figure 18

(NiA_2)	(Ni^{2+})	$1/A^2$	K
$2,25.10^{-4}$	$7,76.10^{-4}$	$3,9 .10^{13}$	$1,13.10^{12}$
4,2 -	5,81 -	1,76 -	1,27 -
5,6 -	4,41 -	$8,9 .10^{12}$	1,13 -
6,6 -	3,41 -	5,7 -	1,1 -
7,4 -	2,61 -	3,76 -	1,07 -

N.B. - Nous voyons que les valeurs de $1/A^2$, compte tenu de la quantité d' agent complexant sous forme de complexe, sont très peu différentes de celles obtenues dans le premier calcul, pour lequel on admettait que la concentration en agent chélatant libre était égale à la concentration initiale. La nouvelle droite qui représente les variations de $1/\bar{\varepsilon}$ en fonction de $1/A^2$, se confond avec la première où les valeurs de $1/A^2$ sont calculées sans tenir compte de la quantité de coordinat complexé.

Pour ces mesures, la force ionique étant sensiblement égale à 10^{-1}, en raison du tampon acétique, nous pouvons donner une valeur approchée de cette constante pour une force ionique nulle. Nous disons dans ce cas, valeur approchée, parce que la loi de Debye n'est que très approximative pour une telle force ionique.

$$\log K_o = \log K + 1,26$$

$$\boxed{K_o = 1,7.10^{13}}$$

Cette valeur se trouve sensiblement en accord avec celle trouvée par potentiométrie.

N.B. - Remarquons que la force ionique étant plus grande pour la méthode spectrophotométrique que pour la méthode potentiométrique, il est normal que la constante apparente obtenue par spectrophotométrie soit plus faible.

Pour l'étude spectrophotométrique du Co, nous avons rencontré de grandes difficultés techniques en raison de l'action catalytique de ces composés sur l'oxydation de l'acide thioglycolique.

Nous avons tenté de préparer les solutions dans une boite à gants A.R.A.M. (utilisée précédemment par M. PÂRIS (76) qui permettait d'obtenir avec de l'azote, une atmosphère contenant 1/10.000 d'oxygène en volume. Avec les solutions ainsi préparées, nous avons rempli dans la boite, les cuves du spectrophotomètre fermées par un bouchon rodé, recouvert de vacoplast. Les solutions mesurées ensuite au spectrophotomètre, présentaient une densité optique qui augmentait avec le temps. Au bout d'une

heure, on voyait nettement à la surface du liquide une coloration brun foncé. Nous avons tenté d'éliminer l'oxygène, en faisant passer l'atmosphère de la boite à gants au moyen d'un ventilateur, sur une solution normale de Pyrogalate de sodium, . Malgré trois jours de fonctionnement continu, cet appareillage ne nous a pas donné satisfaction. D'après le constructeur (UGINE), pour obtenir dans cette boite à gants une atmosphère rigoureusement exempte d'oxygène, il faut remplir la caisse avec de l'argon et utiliser un appareillage de régénération du gaz dont nous ne disposions pas au laboratoire.

Cependant, en préparant les solutions dans la cuve du spectrographe, nous avons pu faire des mesures spectrographiques qualitatives.

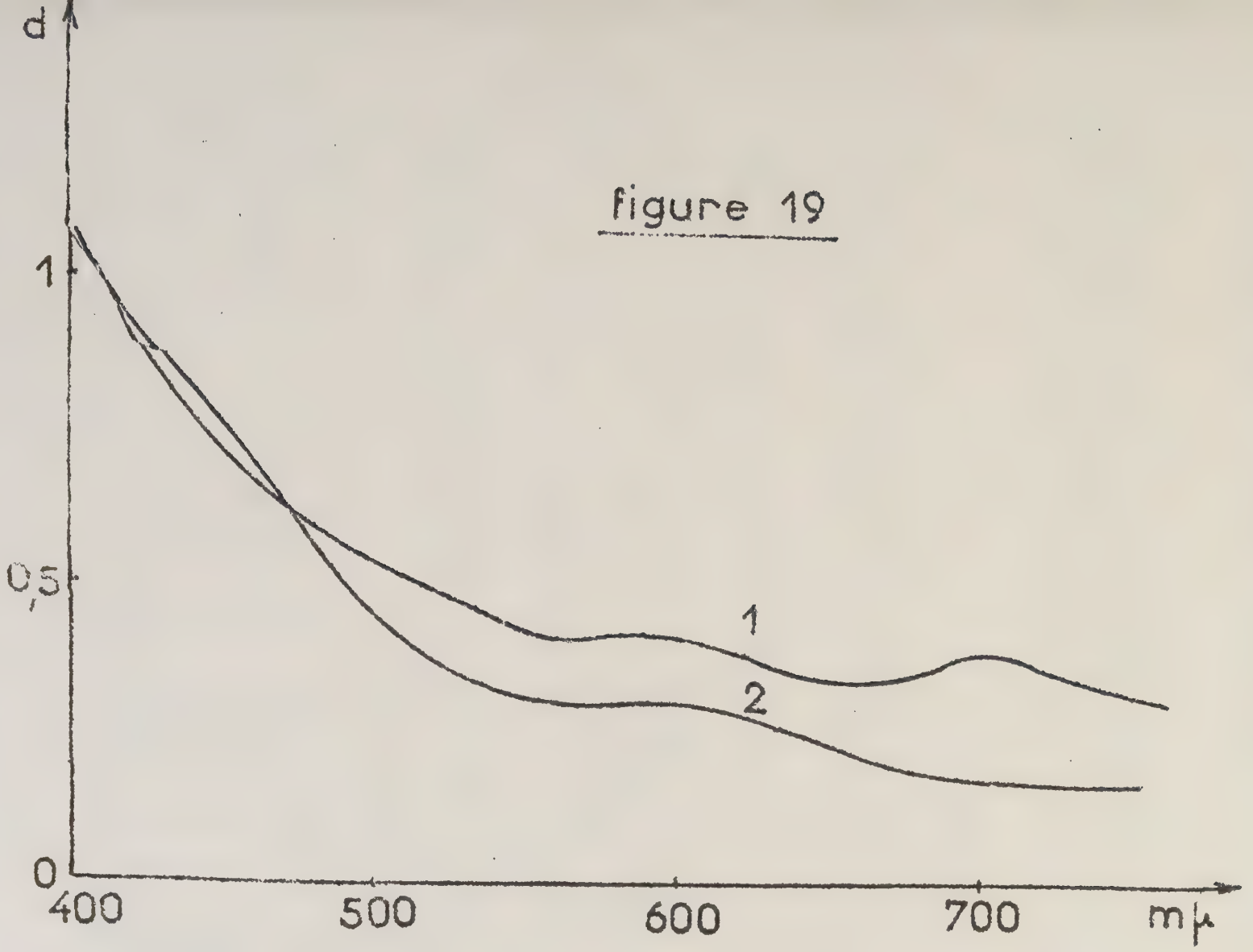
Nous avons utilisé une cuve cylindrique de 2,5 cm, comportant un col fermé par un bouchon de caoutchouc, percé de 3 aiguilles de seringue ; la première pour l'arrivée d'azote, la deuxième pour la sortie et la troisième pour remplir la cuve. Nous avons versé 2 ml de sulfate de cobalt 0,005 N + 2 ml d'eau ; après avoir laissé barboter l'azote pendant 1/4 d'heure, nous avons versé, au moyen d'une seringue, environ 5 ml d'une solution de thioglycolate de sodium 0,01 M. On laisse encore barboter pendant 1/4 d'heure, puis on tire l'aiguille servant au barbotage pour l'amener au-dessus du niveau du liquide. On place alors la cellule dans l'appareil, et on fait la mesure en laissant dégager l'azote. Pour déterminer le spectre en milieu alcalin, nous avons ajouté environ 1 ml de soude N/2. Ainsi, nous n'avons pas enregistré de variation de la densité optique avec le temps. Comme il n'était pas possible d'installer une deuxième cellule sur le 2ème faisceau du spectrophotomètre, nous avons déterminé les spectres par rapport à l'air, puis dans une deuxième mesure, nous avons déterminé le spectre de la solution de cobalt, et par différence, nous en déduisons le spectre des complexes. Ceci ne nous permet pas de déterminer le spectre après 800 mμ, car l'eau commence à absorber.

Nous voyons figure 19, que les deux complexes de cobalt mis en évidence par potentiométrie, présentent entre 550 et 750 mμ, deux spectres caractéristiques identiques à ceux publiés par LEUSSING (24). Le spectre n° 1, correspondant au complexe CoA_2, qui se forme vers pH 6-7 présente deux maximums à 600 et 700 mμ. Le spectre n° 2 correspondant au complexe CoAOH (en milieu alcalin) ne présente qu'un maximum à 600 mμ, alors qu'à 700 mμ il présente un minimum.

Malheureusement cette technique ne permet pas de travailler quantitativement, même si nous possédions une micro-seringue de précision, nous ne pourrions mesurer le pH de nos solutions.

REMARQUE : Il ne nous a pas été possible d'étudier les complexes du cadmium et du plomb, qui sont insolubles. D'autre part, il nous a également été impossible d'étudier les sels de cuivre cuivriques, ceux-ci se réduisent en sels cuivreux et oxydent l'acide thioglycolique en dithiodiglycolique.

figure 19



II° PARTIE.

COMPLEXES DE L'ACIDE METHYLTHIOGLYCOLIQUE.

A. - Travaux antérieurs.

Les sels de l'acide méthylthioglycolique n'ont pas fait l'objet de recherches aussi nombreuses que ceux de l'acide thioglycolique. Cependant, WUDICH (77) signale l'existence d'un sel de Baryum orange et HELLESHORN (78) n'obtient pas sur le chlorure mercurique, la même réaction qu'avec l'acide thioglycolique.

B. - Etude potentiométrique.

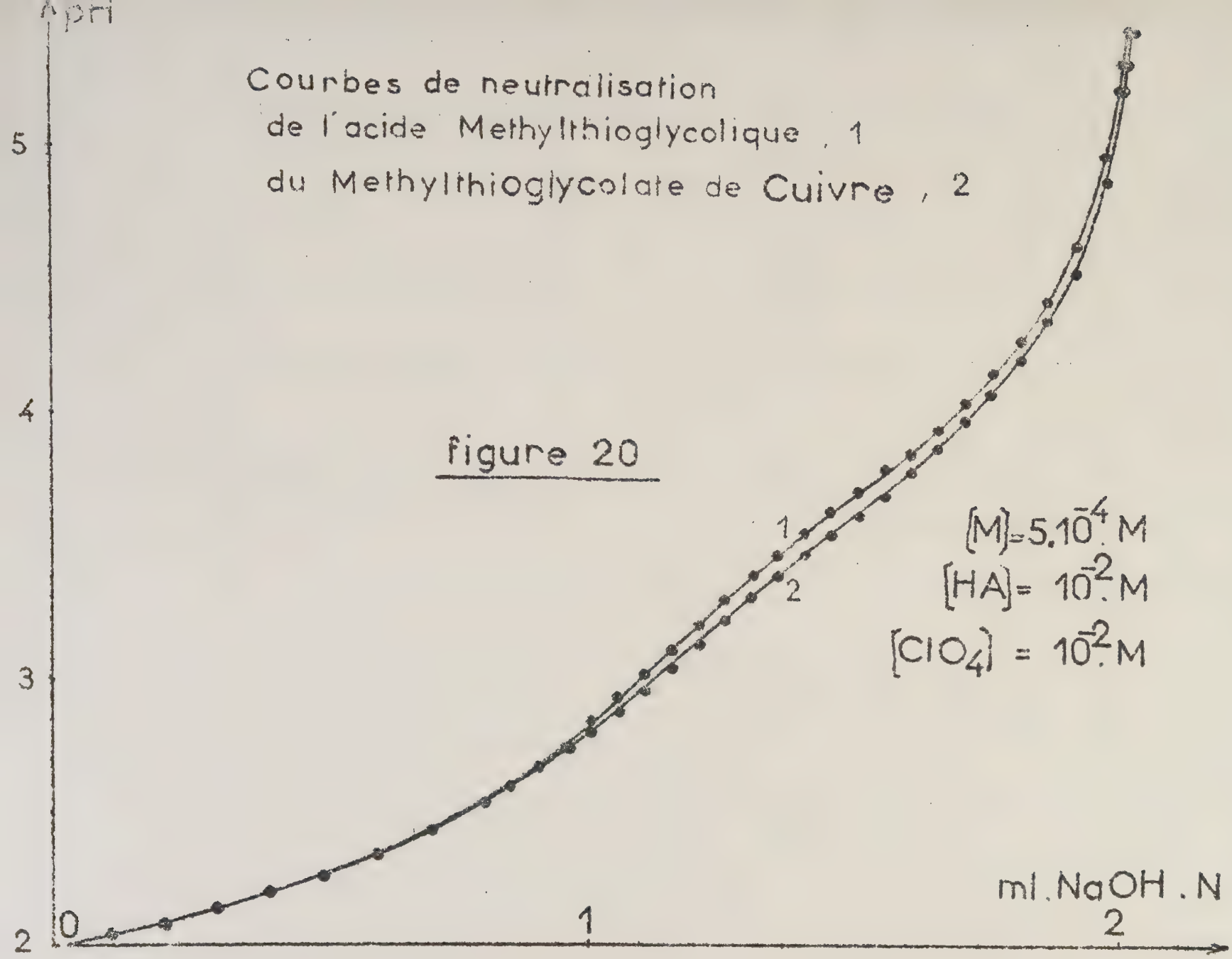
Nous présentons, figure 20, les courbes de neutralisation d'une solution 0,01 M en acide perchlorique ; 0,01 M en acide méthylthioglycolique (courbe n° 1), et d'une même solution contenant en plus des ions cuivriques à la concentration de 5.10^{-4} M.

Nous n'avons pas représenté les courbes de dosage obtenues avec les autres sels métalliques ; ces courbes étant extrêmement voisines.

Nous voyons ainsi que l'écart de pH entre les deux courbes est très faible, et qu'il est impossible d'utiliser la méthode de CHABERECK , d'autant plus que les complexes étant peu stables, il y a précipitation d'hydroxyde en milieu alcalin, même en présence d'un grand excès d'acide méthylthioglycolique. Cependant, nous avons pu utiliser la méthode de BJERRUM, bien que, dans ce cas, elle soit peu précise en raison de l'erreur commise sur la mesure des pH.

Pour ces déterminations, nous avons utilisé de la soude normale décarbonatée avec une burette au 1/100°. Les pH étaient mesurés au millivoltmètre Tacussel, avec une électrode en verre de Corning, étalonnée par les solutions tampons suivantes :

Tampons	pH	Références.
HCl	1,085	HITCHCOOK et TAYLOR (28)
HCl + NaCl	2,085	" " "
HCl + KCl	2,078	" " "
Bitartrate	3,567	" " "
Phosphate	6,857	" " "


Courbes de neutralisation
de l'acide Methylthioglycolique , 1
du Methylthioglycolate de Cuivre , 2
figure 20
[M]=5.10⁻⁴ M
[HA]= 10⁻² M
[ClO4] = 10⁻² M
1
2
ΔpH
5
4
3
2
0
1
2
ml. NaOH . N

Pour les complexes de cobalt^{II}, de fer^{II} et de manganèse^{II}, nous avons travaillé sous courant d'azote comme pour l'acide thioglycolique.

Nous présentons dans les tableaux suivants, les résultats que nous avons obtenus sur la moyenne de trois courbes de titration.

Méthylthioglycolate de cuivre. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; T_M $1,00.10^{-3}$

ml NaOH	Na^+	pH	pA^-	$\bar{n}$
0,09	$0,926.10^{-3}$	2,80	2,70	0,53
0,18	1,85 -	2,90	2,61	0,69
0,28	2,88 -	3,00	2,53	0,97
0,37	3,81 -	3,10	2,45	1,10
0,46	4,74 -	3,20	2,37	1,20
0,57	5,87 -	3,30	2,31	1,48
0,68	7,00 -	3,40	2,24	1,72
0,78	8,06 -	3,50	2,19	1,84
0,89	9,20 -	3,60	2,13	1,95
1,00	10,3 -	3,70	2,07	2,00

Méthylthioglycolate de cadmium. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 0,92.10^{-3}$

ml NaOH	Na^+	pH	pA^-	$\bar{n}$
0,21	$2,16.10^{-3}$	3,00	2,51	0,13
0,30	3,09 -	3,10	2,43	0,25
0,40	4,12 -	3,20	2,36	0,43
0,50	5,15 -	3,30	2,28	0,53
0,62	6,4 -	3,40	2,22	0,91
0,74	7,63 -	3,50	2,16	1,24
0,85	8,76 -	3,60	2,10	1,35
0,98	10,1 -	3,70	2,06	1,85
1,08	11,14 -	3,80	2,01	1,86
1,19	12,25 -	3,90	1,97	1,93
1,28	13,2 -	4,00	1,93	1,90

Méthylthioglycolate de plomb. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 1,02.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
0,1	$1,03.10^{-3}$	2,80	2,71	0,66
0,19	1,96 -	2,90	2,61	0,82
0,29	2,99 -	3,00	2,54	1,10
0,38	3,92 -	3,10	2,45	1,24
0,48	4,95 -	3,20	2,37	1,47
0,57	5,87 -	3,30	2,31	1,57
0,67	6,9 -	3,40	2,24	1,80
0,78	8,04 -	3,50	2,18	1,95
0,89	9,17 -	3,60	2,12	2,00

Méthylthioglycolate de zinc. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 0,99.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
0,08	$0,824.10^{-3}$	2,80	2,70	0,42
0,18	$1,85.10^{-3}$	2,90	2,61	0,69
0,28	2,88 -	3,00	2,52	0,97
0,37	3,81 -	3,10	2,43	1,10
0,46	4,74 -	3,20	2,36	1,20
0,56	5,82 -	3,30	2,30	1,47
0,66	6,80 -	3,40	2,24	1,59
0,77	7,95 -	3,50	2,17	1,80
0,88	9,20 -	3,60	2,13	1,96
0,99	10,02 -	3,70	2,06	1,99

Méthylthioglycolate de nickel. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 1,00.10^{-3}$.

ml NaOH	Na^+	pH	pA	$\bar{n}$
0,07	$0,72.10^{-3}$	2,80	2,70	0,31
0,16	1,65 -	2,90	2,61	0,46
0,25	2,58 -	3,00	2,52	0,62
0,35	3,61 -	3,10	2,41	0,80
0,45	4,64 -	3,20	2,35	0,90
0,54	5,56 -	3,30	2,30	1,05
0,64	6,6 -	3,40	2,23	1,13
0,75	7,73 -	3,50	2,17	1,32
0,87	8,96 -	3,60	2,11	1,59
0,99	10,2 -	3,70	2,07	1,96
1,10	11,3 -	3,80	2,02	2,00

Méthylthioglycolate cobalteux. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 0,91.10^{-3}$

ml NaOH	Na^+	pH	pA	$\bar{n}$
0,13	$1,34.10^{-3}$	2,90	2,60	0,12
0,215	2,22 -	3,00	2,51	0,20
0,30	3,09 -	3,10	2,43	0,23
0,40	4,12 -	3,20	2,36	0,42
0,615	6,35 -	3,40	2,22	0,82
0,725	7,57 -	3,50	2,16	1,12
0,845	8,7 -	3,60	2,10	1,19
0,965	9,95 -	3,70	2,05	1,48
1,08	11,14 -	3,80	2,01	1,74
1,185	12,21 -	3,90	1,97	1,81
1,29	13,3 -	4,00	1,94	1,88

Méthylthioglycolate ferreux. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 1,00.10^{-3}$.

ml NaOH	Na^+	pH	pA	$\bar{n}$
0,14	$1,44.10^{-3}$	2,90	2,60	0,22
0,23	2,37 -	3,00	2,52	0,37
0,32	3,3 -	3,10	2,44	0,48
0,42	4,32 -	3,20	2,36	0,65
0,53	5,46 -	3,30	2,29	0,92
0,64	6,6 -	3,40	2,23	1,13
0,75	7,73 -	3,50	2,17	1,32
0,87	8,96 -	3,60	2,11	1,59
0,98	10,2 -	3,70	2,07	1,92
1,10	11,3 -	3,80	2,02	2,00

Méthylthioglycolate manganeux. $T_{HA} = 19,6.10^{-3}$; $T_M = 1,05.10^{-3}$

ml NaOH	Na^+	pH	pA	$\bar{n}$
0,07	$0,72.10^{-3}$	2,80	2,70	0,29
0,15	1,545 -	2,90	2,60	0,32
0,24	2,47 -	3,00	2,52	0,47
0,33	3,4 -	3,10	2,44	0,58
0,44	4,53 -	3,20	2,37	0,89
0,55	5,66 -	3,30	2,30	1,13
0,67	6,9 -	3,40	2,24	1,51
0,78	8,04 -	3,50	2,18	1,72
0,89	9,17 -	3,60	2,12	1,86
1,00	10,3 -	3,70	2,07	1,99
1,11	11,4 -	3,80	2,02	1,99

Nous présentons, figures 21 et 21bis, les courbes de formation obtenues qui nous ont permis de déterminer les constantes de stabilité de ces complexes.

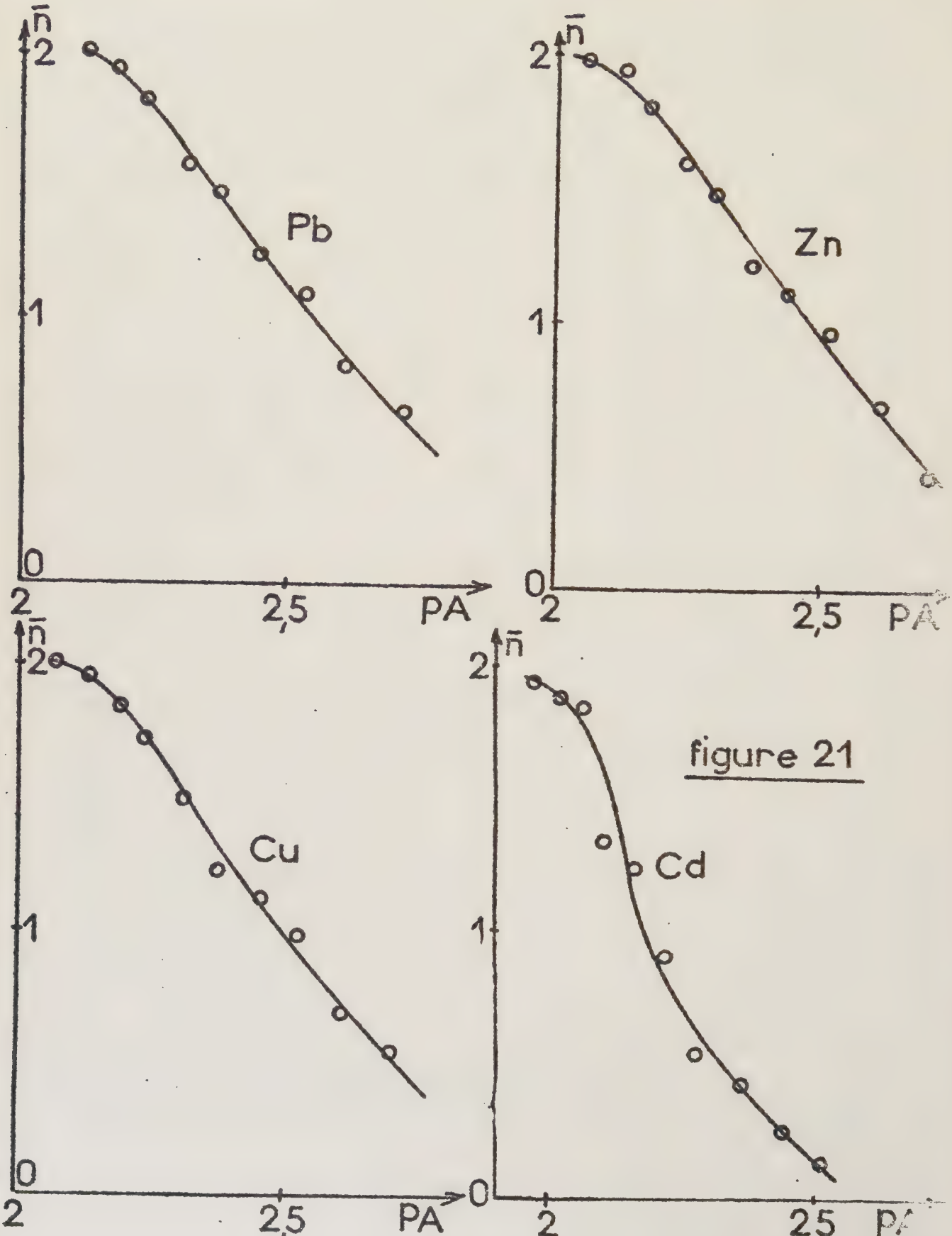


figure 21

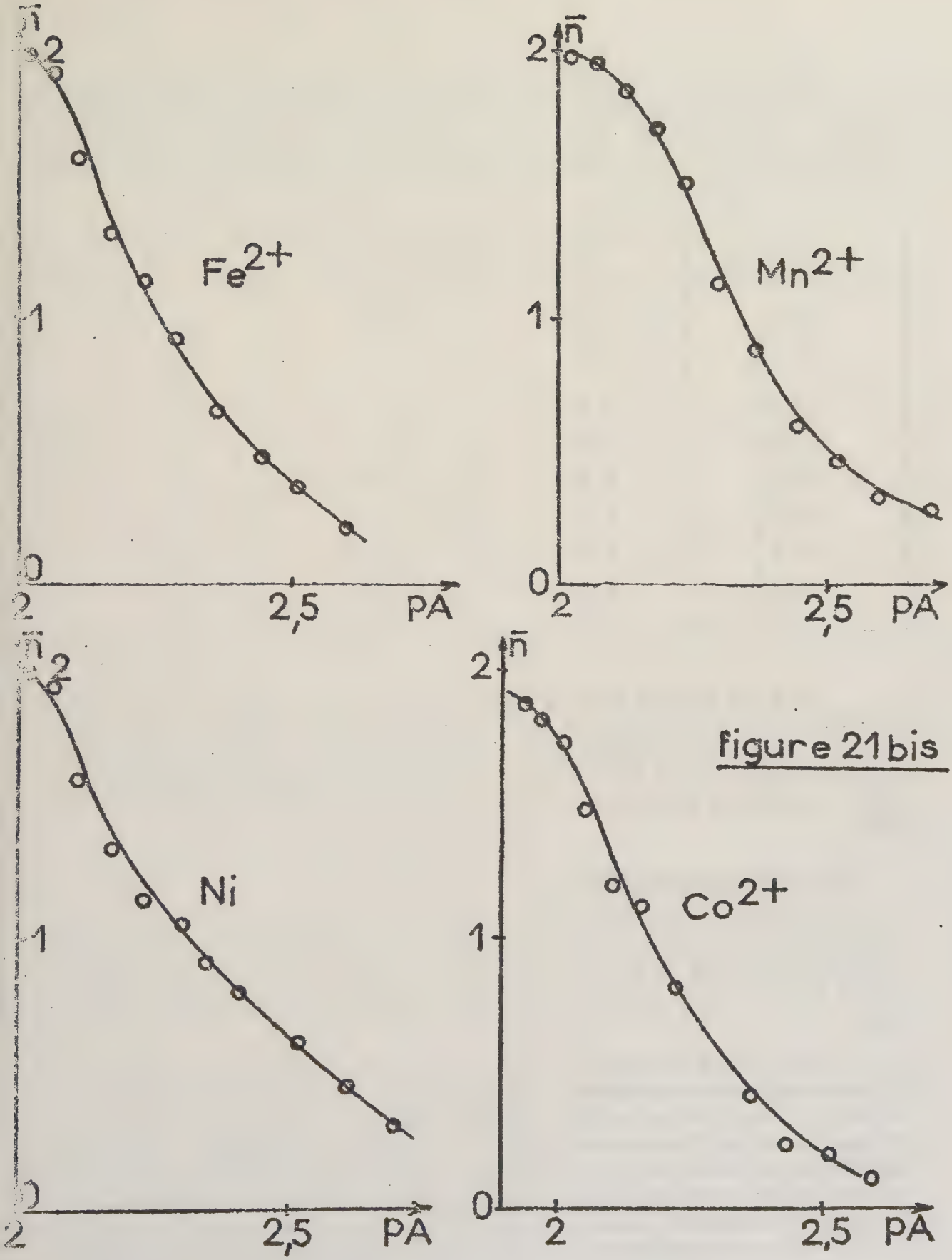


figure 21 bis

Pour tous ces complexes, la pente de la courbe de formation est telle que le facteur de répartition est nul. Il est donc illusoire de calculer les constantes de formation des composés intermédiaires. Nous nous bornons donc à calculer les constantes globales, en prenant la valeur de pA au point milieu de la courbe.

Complexes	pA	log K	K
$Cu\ A_2$	2,49	4,98	$0,96.10^5$
$Cd\ A_2$	2,28	4,56	0,37 -
$Pb\ A_2$	2,54	5,08	1,2 -
$Zn\ A_2$	2,47	4,94	0,88 -
$Ni\ A_2$	2,31	4,62	0,42 -
$Co\ A_2$	2,17	4,34	0,22 -
$Fe\ A_2$	2,25	4,50	0,32 -
$Mn\ A_2$	2,34	4,68	0,49 -

La force ionique variant sensiblement au cours de la titration, nous ne donnons pas ici les valeurs des constantes pour une force ionique nulle. Nous remarquerons cependant que tous ces complexes présentent des stabilités faibles presque identiques. Il n'est donc pas possible de donner un ordre de stabilité pour les complexes obtenus avec l'acide méthyltioglycolique.

C. - Etude spectrophotométrique.

De tous ces complexes, seuls ceux de cuivre et de fer ferreux sont colorés respectivement en bleu-vert et en jaune pâle. Cependant, seul le méthylthioglycolate de cuivre présente une bande d'absorption caractéristique à 690 mμ. (Figure 22), qui permet des mesures spectrophotométriques.

Nous avons tracé la courbe de JOB correspondant à ce complexe, en utilisant un spectrophotomètre Jobin et Yvon avec des cellules de 1 cm de longueur. Il ne nous a pas été possible d'utiliser de solution-tampon dans ce domaine de pH étant donnée la faible stabilité du complexe. En effet, la plupart des solutions tampons présentent une action complexante. Nous avons stabilisé le pH en utilisant un mélange d'acide méthylthioglycolique et de son sel de sodium. Nous avons employé, pour ces mesures, une solution M/10 d'acide méthylthioglycolique neutralisée à 50 %, et une solution

M/10 de cuivre ; ces solutions étaient préparées de sorte que (HA) + (M) = 2.10^{-2}. La cuve de référence contenait de l'eau distillée. Pour chaque solution, nous avons vérifié le pH. Il était de 3,23 et était constant à 2/100° d'unité près lorsque la composition des solutions variait. Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

(HA)/(HA) + (H)	d
0,1	0,12
0,2	0,22
0,3	0,31
0,4	0,39
0,5	0,46
0,6	0,51
0,7	0,475
0,8	0,35
0,85	0,27
0,9	0,16

La courbe de JOB obtenue, figure 24, présente un maximum pour 0,64, confirmant ainsi le nombre de formation de 2 donné par la méthode de BJERRUM.

D'autre part, le coefficient d'extinction moléculaire du complexe à cette longueur d'onde étant nettement supérieur à ceux des constituants , nous avons pu utiliser la méthode de KORTUM, pour déterminer la constante de stabilité de ce complexe.

Nous avons opéré avec une concentration de 2.10^{-3} en métal ; les mesures effectuées sur des cellules de 5 cm de longueur, ont été faites avec un spectrophotomètre LERES.

La cellule de référence contenait la solution correspondante d'agent complexant neutralisée à 60 %. Nous avons obtenu les résultats suivants :

d	T_{HA}	pH	$1/A^2$	$1/\bar{\varepsilon}$
1,75	8.10^{-2}	4,01	$3,7.10^2$	$1,14.10^{-3}$
1,7	6. -	4,02	$6,7.10^2$	1,18 -
1,6	4,5 -	4,01	$1,2.10^3$	1,251 -
1,5	3,6 -	4,03	1,8 -	1,33 -
1,4	3,0 -	4,02	2,7 -	1,43 -
1,3	2,5 -	4,04	3,9 -	1,54 -

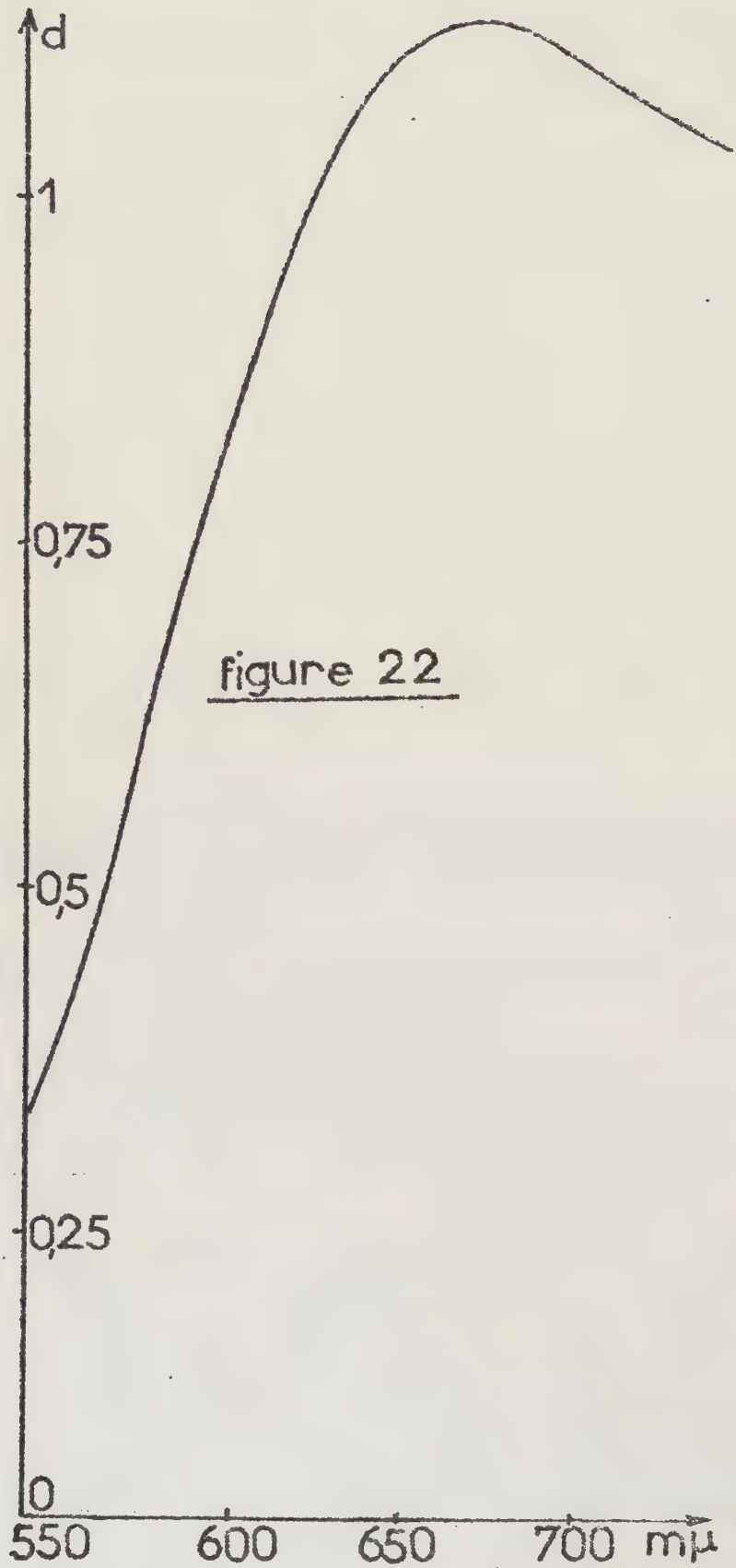


figure 22

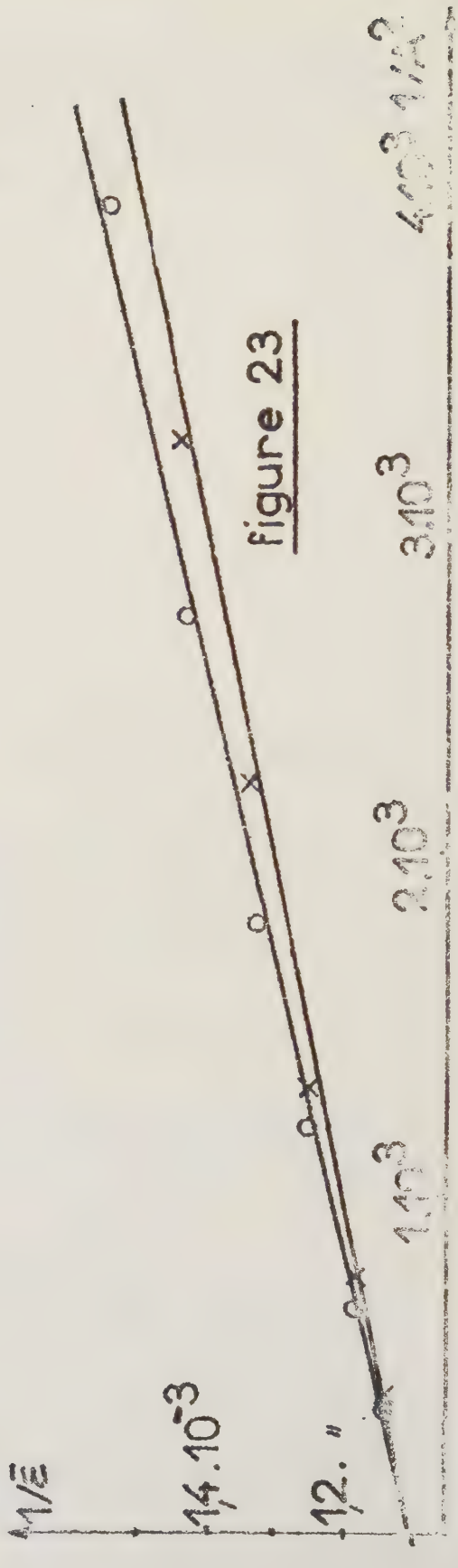


figure 23

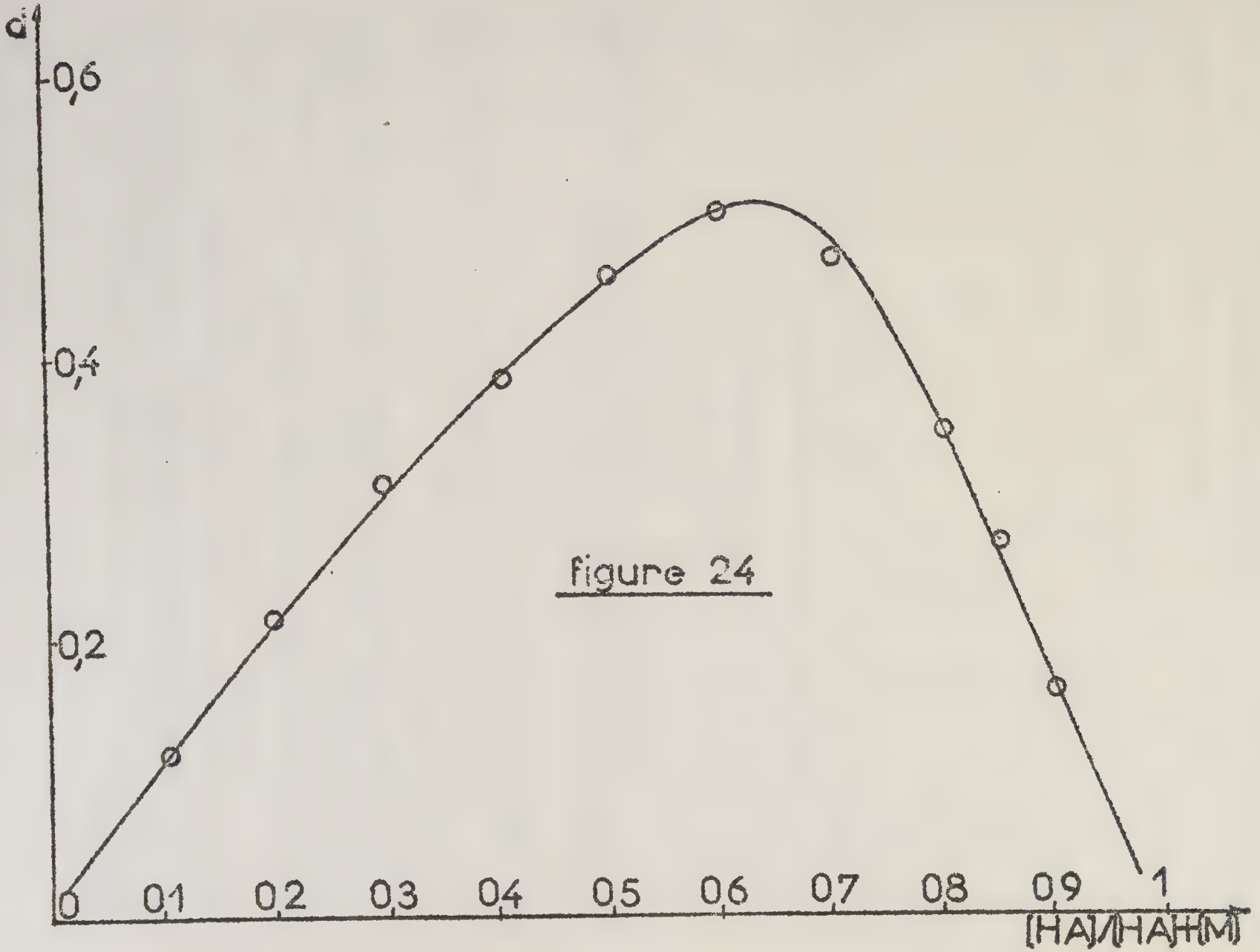


figure 24

La figure 23 représente la droite qui nous permet de connaître le coefficient d'extinction moléculaire du complexe $1/\varepsilon_{MA_2} = 1,1.10^{-3}$. En corrigeant les valeurs de $1/A^2$, compte tenu de la quantité d'agent complexant fixé sous forme de complexe, nous obtenons une seconde droite, nous donnant le même coefficient d'extinction moléculaire.

Pour chaque point nous avons calculé la valeur de la constante de stabilité.

$(Cu A_2)$	(Cu^{2+})	$1/A^2$	K
$1,93.10^{-3}$	$0,07.10^{-3}$	$4.\ 10^2$	$1,1.10^4$
1,87 -	0,13 -	7,7.-	1,1 -
1,76 -	0,24 -	$1,3.10^3$	0,9 -
1,65 -	0,35 -	2,2 -	1,04 -
1,54 -	0,46 -	3,2 -	1,06 -
1,43 -	0,57 -	4,6 -	1,15 -

Ce qui nous donne une valeur moyenne :

$$K = 1,06.10^4$$

Remarquons qu'il est normal que cette valeur soit légèrement inférieure à celle trouvée par potentiométrie, la force ionique en spectrophotométrie étant supérieure à celle utilisée en potentiométrie.

D. - Etude polarographique.

Etant donnés les potentiels de réduction des ions métalliques, nous n'avons pu étudier, par polarographie, que les complexes de cuivre, de cadmium et de plomb.

Pour cette étude, nous avons utilisé un polarographe A. O. I. P. à inscription manuelle, système du Bellay. L'échelle des tensions $\frac{0,25\ V}{dm}$ nous a permis une mesure de l'intensité du courant de diffusion tous les 5 mV pour des déplacements du chariot de 2 mm.

L'oxygène est éliminé par passage préliminaire à travers la cellule, d'un courant d'azote pendant un quart d'heure environ.

L'étude polarographique de chaque complexe comprend le tracé du polarogramme de l'ion simple dans l'électrolyte support employé, et le tracé des différents polarogrammes obtenus avec différents excès d'agent complexant.

Méthylthioglycolate de cuivre.

Nous présentons, figure 29, les polarogrammes obtenus avec les solutions suivantes (Echelle d'intensité : 40.10^{-9} Am/mm) :

N° polarogramme	(KNO_3)	(Cu^{++})	T_{HA}	Gélatine.
1	2.10^{-2}	1.10^{-3}	0	1 %
2	-	-	4.10^{-3}	-
3	-	-	8.10^{-3}	-
4	-	-	$1,6.10^{-2}$	-
5	-	-	$3,2.10^{-2}$	-

Nous voyons que la réduction du complexe se fait en deux étapes, mettant ainsi en évidence un dérivé cuivreux de l'acide méthylthioglycolique. D'autre part, pour des excès croissants d'agent complexant, la première vague (correspondant à la réduction du complexe cuivrique en cuivreux) se déplace vers des potentiels moins négatifs, alors que la deuxième vague (correspondant à la réduction du complexe cuivreux en cuivre métal) se déplace vers des potentiels plus négatifs. Ceci nous porte donc à croire que le complexe cuivreux serait plus stable que le complexe cuivrique. Malheureusement, il est impossible d'effectuer des calculs sur ces courbes polarographiques. Les paliers inférieurs des deux valeurs sont mal définis. Le premier à cause de l'oxydation du mercure, et le deuxième, du fait de la trop faible différence de stabilité entre les deux complexes. D'autre part, ne pouvant déterminer le potentiel de demi-vague de la réduction des ions cuivriques en ions cuivreux libres, et des ions cuivreux libres en cuivre, il n'est pas possible de déterminer les constantes de ces complexes par la méthode polarographique.

Le palier qui sépare les deux vagues polarographiques étant mal défini, il est difficile de préparer le complexe cuivreux par réduction à potentiel fixe, pour l'étudier ensuite par une autre méthode. En effet, on ne réduit pas tout le complexe cuivrique ou on réduit un peu le composé cuivreux en cuivre. D'autre part, l'inexistence de sel cuivreux non complexé, ne permet pas non plus la préparation de ce complexe.

Méthylthioglycolate de cadmium.

Nous présentons, figure 25, les polarogrammes que nous avons obtenu avec les solutions suivantes (Echelle d'intensité 40.10^{-9} A/mm) :

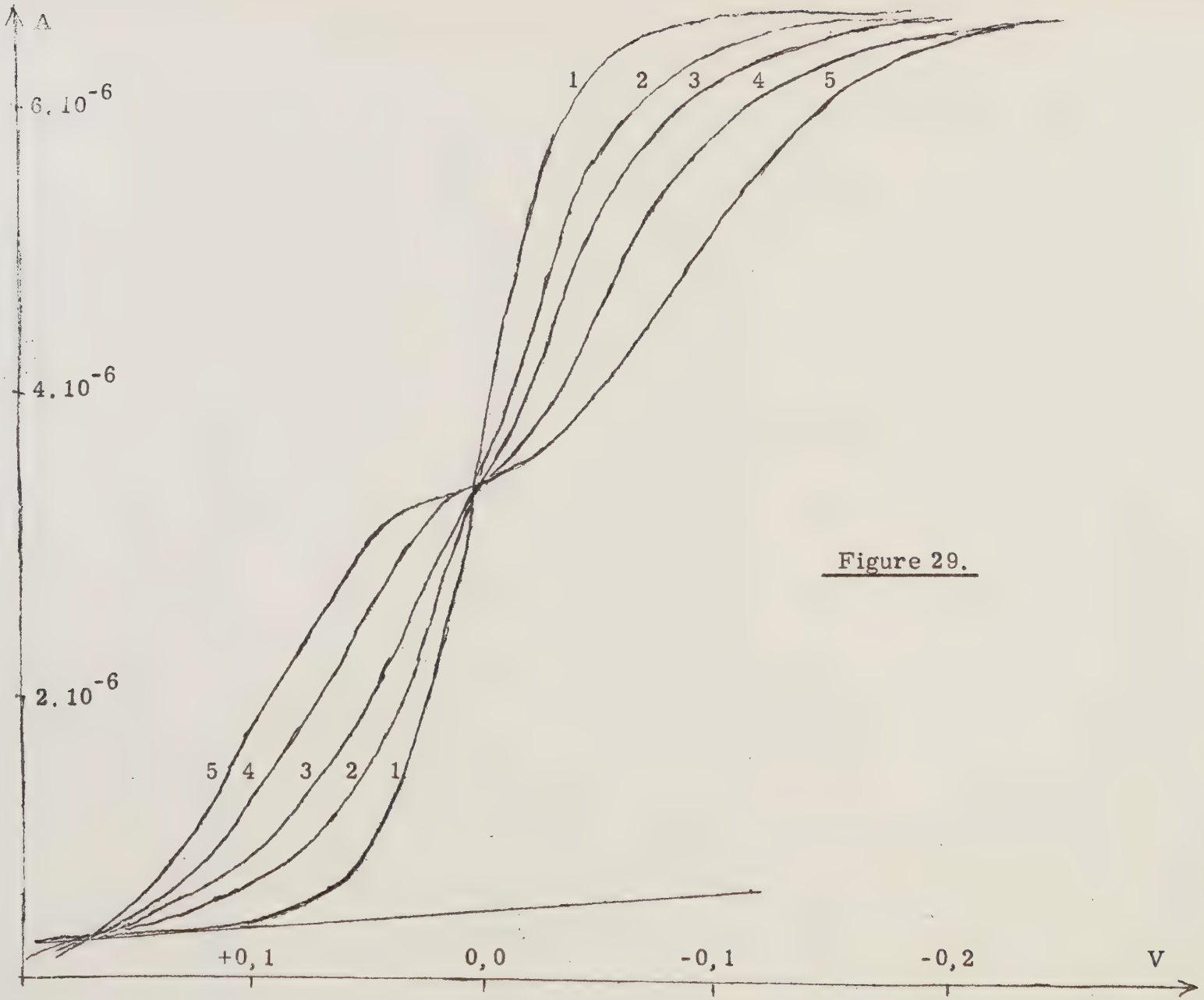


Figure 29.

N° du polarogramme	(KNO_3)	(Cd^{2+})	T_{HA}
1	2.10^{-1}	$1,2.10^{-3}$	0,00
2	-	-	$1,5.10^{-1}$
3	-	-	3 -
4	-	-	6 -
5	-	-	1,2 -

Pour ces mesures, l'addition de gélatine aux solutions de mesure n'était pas nécessaire. D'autre part, pour nous placer à un pH où le complexe se forme; nous avons tamponé la solution par un mélange d'acide méthylthioglycolique et de son sel de sodium.

Pour chaque polarogramme, nous avons calculé la pente de la droite $\log (i_d - i/i) = f(E)$, déterminé le potentiel de demi-vague, et calculé la valeur de pA, à partir du pH. Nous avons obtenu les résultats suivants :

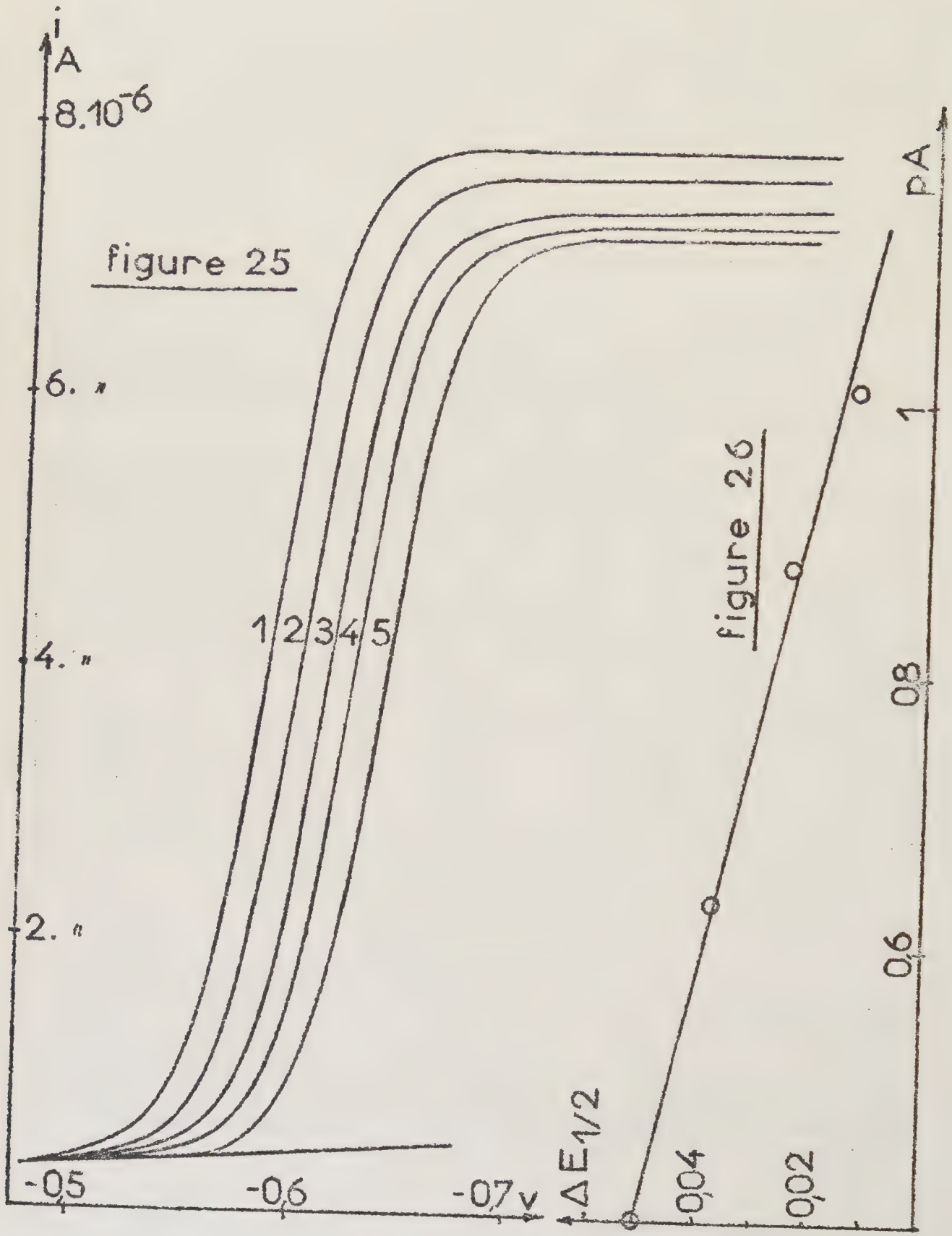
T_{HA}	pH	$\frac{dE}{d \log \frac{id - i}{i}}$	$\Delta E\ 1/2$	pA
0	-	0,039	-	-
$1,5.10^{-1}$	3,76	0,039	-0,013	1,11
3 -	3,63	0,039	-0,025	0,88
6 -	3,56	0,039	-0,037	0,63
1,2 -	3,45	0,039	-0,051	0,40

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, la pente :

$$dE/d \log \frac{id - i}{i}$$

nous donne une valeur de $n = 1,5$, au lieu de 2 , même pour la réduction de l'ion simple.

Nous présentons, figure 26, la droite $\Delta E\ 1/2$, en fonction de pA, qui nous donne une valeur de p , sensiblement égale à 2. Nous trouvons ainsi confirmé le nombre de formation de 2 , trouvé par la méthode de BJERRUM.


i
A
8.10⁻⁶
6. "
4. "
2. "
1 2 3 4 5
-0,5
-0,6
-0,7 V
figure 25
pA
1
0,8
0,6
ΔE1/2
0,04
0,02
figure 26

Pour chaque polarogramme, nous avons calculé la valeur de la constante de stabilité du complexe :

T_{HA}	pA	$\frac{\Delta E\ 1/2}{0,0291}$	$\log \frac{k_o}{k_2}$	log K
$1,5.10^{-1}$	1,11	-0,45	0,001	2,67
3 -	0,88	-0,86	0,003	2,62
6 -	0,63	-1,27	0,004	2,53
1,2 -	0,40	-1,75	0,004	2,55

Remarquons que la force ionique étant nettement supérieure à celle utilisée en potentiométrie, il est normal que les valeurs de la constante apparente soient plus faibles que celles obtenues par potentiométrie. Nous pouvons, à titre indicatif, donner des valeurs approchées de cette constante, en utilisant la loi approximative de Debye.

log K	$\sqrt{\mu}$	Correction pour $\mu = 0$	$\log K_o$
2,67	$5,2.10^{-1}$	1,56	4,23
2,62	5,8 -	1,74	4,36
2,53	7,1 -	2,13	4,66
2,55	8,9 -	2,67	5,22

Ce qui nous donne une valeur moyenne :

$\log K_o = 4,61$
$K_o = 4,1.10^{4}$

Méthylthioglycolate de Plomb.

Nous présentons, figure 27, les polarogrammes que nous avons obtenus avec les solutions suivantes (Echelle d'intensité 16.10^{-9} A/mm). :

N° du polarogramme	(KNO)	Pb^{2+}	T_{HA}
1	2.10^{-1}	$4,1.10^{-4}$	0
2	-	-	$4. 10^{-2}$
3	-	-	6 -
4	-	-	8 -
5	-	-	$1,2.10^{-1}$

Comme pour le méthylthioglycolate de cadmium, l'addition de gélatine n'était pas nécessaire. Pour nous placer au pH de formation du complexe, nous l'avons fixé au moyen d'un mélange d'acide méthylthioglycolique et de son sel de sodium. Pour chaque polarogramme, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

T_{HA}	pH	$dE/d \log \frac{id - i}{i}$	$\Delta E 1/2$	pA
0	-	0,035	-	-
4.10^{-2}	3,69	0,035	-0,012	1,72
6 -	3,75	0,035	-0,022	1,53
8 -	3,86	0,035	-0,030	1,34
$1,2.10^{-1}$	3,78	0,035	-0,037	1,21

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre II, la pente :

$$d E/d \log \frac{id - i}{i}$$

nous donne une valeur de $n = 1,7$, au lieu de 2 , même pour la réduction de l'ion simple.

Nous présentons, figure 28, la droite $\Delta E 1/2$ en fonction de pA . La pente de cette droite nous donne pour p la valeur 1,8, qui est en accord avec le nombre de formation trouvé par la méthode de BJERRUM.

Nous avons pu calculer pour chaque polarogramme la valeur de la constante de ce complexe.

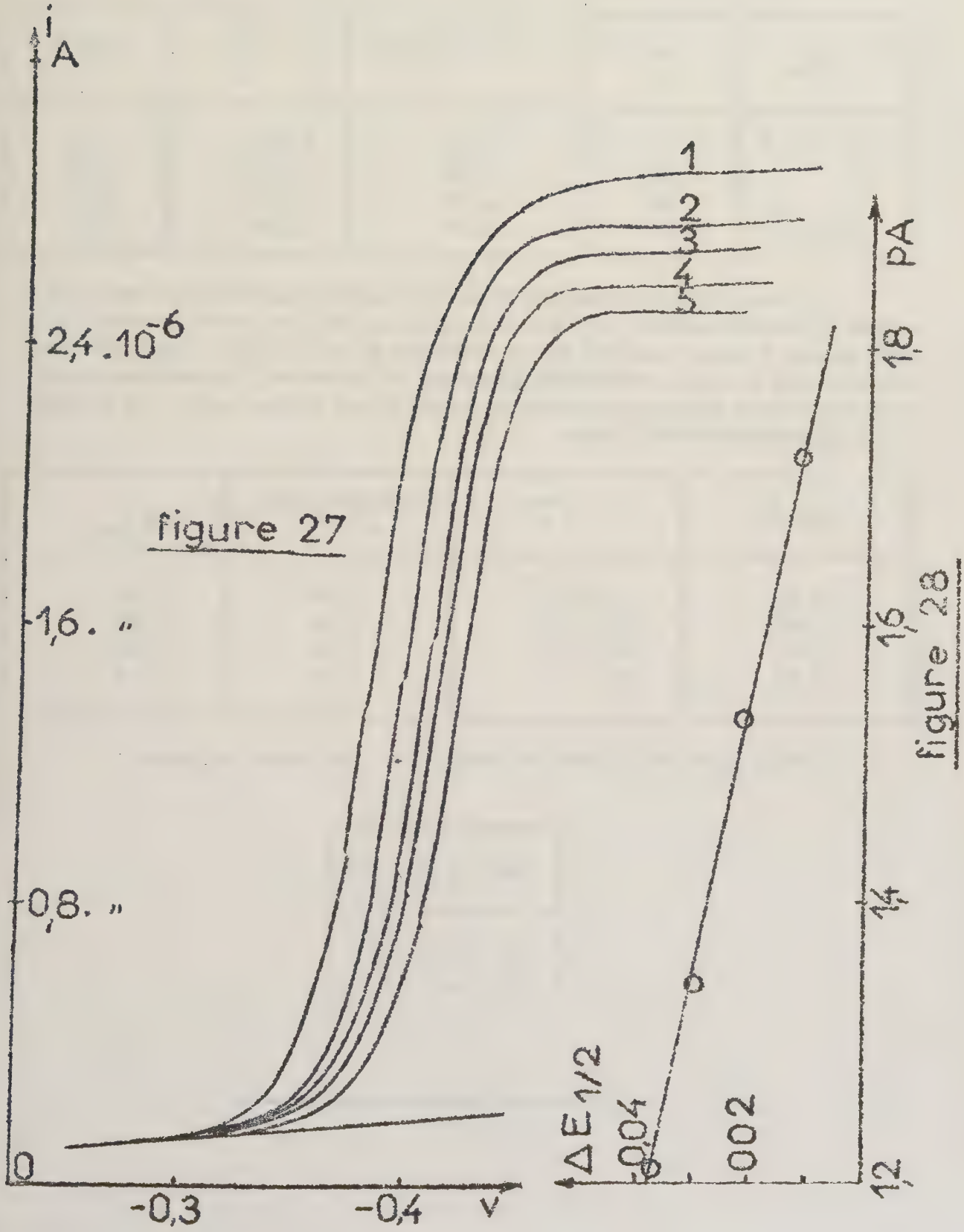


figure 27

figure 28

T_{HA}	pA	ΔE 1/2/0,0291	$\log \frac{k_s}{k_c}$	log K
$4 .10^{-2}$	1,72	-0,41	0,002	3,85
6 -	1,53	-0,76	0,003	3,82
8 -	1,34	-1,03	0,005	3,71
$1,2.10^{-1}$	1,21	-1,27	0,006	3,69

La force ionique étant supérieure à celle à laquelle nous avons travaillé en potentiométrie, il est normal que les valeurs ainsi trouvées soient inférieures à celles données par la méthode de BJERRUM. Nous pouvons, comme dans le cas du méthylthioglycolate de cadmium, donner une valeur approchée de la constante valable pour une force ionique nulle, en utilisant la loi approximative de Debye.

log K	$\sqrt{\mu}$	correction pour $\mu = 0$	$\log K_o$
3,85	$4,7.10^{-1}$	1,41	5,26
3,82	4,8 -	1,44	5,26
3,71	4,9 -	1,47	5,18
3,69	5,1 -	1,53	5,19

Ce qui nous donne pour ce complexe, une valeur moyenne :

$\log K_o \# 5,22$
$K_o \# 1,7.10^5$

COMPLEMENTS DE L'ETUDE POLAROGRAPHIQUE.

L'allure des courbes de formation obtenues avec les méthylthioglycolates ne permet pas de calculer les constantes des composés intermédiaires. Il nous a semblé intéressant d'utiliser la méthode de HUME (104), pour déterminer les constantes des complexes CdA et PbA.

I. - Principe de la méthode.

Soit K_p la constante de formation du complexe :

$$K_p = \frac{(MA_p)}{(M)\,(A)^p}$$

On introduit dans le calcul l'existence des complexes $MA_{(p-1)} \cdots MA_2$, MA de constantes $K_{(p-1)} \cdots K_2$, K_1 .

La concentration de l'ion métallique à la surface de l'électrode , s'écrit :

$$(M)_o = \frac{\sum_p (MA_p)_o}{\sum_p K_p (A)^p}$$

L'équation de NERNST s'écrira :

$$E_{d.e} = E - \frac{RT}{nF} \mathrm{Log}_n \frac{(MHg) \sum_p K_p (A)^p}{\sum_p (MA_p)_o}$$

Le courant de diffusion devient :

$$i_d = K_{MA_p} \sum_p (MA_p)$$

Le potentiel de demi-vague de l'ion complexe s'écrit :

$$E_{1/2(c)} = E - \frac{RT}{nF} \mathrm{Log}_n \left[\frac{k_c}{k_a} \sum_p K_p (A)^p \right]$$

Celui de l'ion métallique simple :

$$E_{1/2(s)} = E - \frac{RT}{nF} \text{Log}_n \frac{k_s}{k_a}$$

d'où :

$$E_{1/2(s)} - E_{1/2(c)} = \frac{RT}{nF} \left[\text{Log}_n \frac{k_c}{k_s} + \text{Log}_n \sum_p K_p (A)^p \right]$$

k_c et k_s représentant respectivement les coefficients de diffusion des ions complexes et des ions simples.

Les auteurs (104) introduisent la fonction $F_o(A)$, tel que :

$$f_o(A) = \sum_p K_p (A)^p = \text{Antilog} \left(0,4343. \frac{nF}{RT} (E_{1/2(s)} - E_{1/2(c)}) + \log \frac{k_s}{k_c} \right)$$

Ils définissent $F_1(A)$ par :

$$F_1(A) = \frac{F_o(A) - K_o}{(A)}$$

K_o constante de formation du complexe 0 est égal à 1 . En portant $F_1(A)$ en fonction de (A), on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur de K_1.

De même K_2 est défini par :

$$F_2(A) = \frac{F_1(A) - K_1}{(A)}$$

Pour le complexe intermédiaire, on obtient une droite de pente positive, pour le nombre maximum de formation, on obtient une droite parallèle à l'axe des x . ($F_2(A)$ est la dérivée de $F_1(A)$ par rapport à (A)).

2. - Application.

Nous avons employé les résultats des mesures que nous avions déjà faites dans la précédente étude.

Dans les tableaux suivants nous présentons les différentes valeurs de $F_1(A)$ et $F_2(A)$. Figure 28bis, nous présentons les droites $F_1(A)$, en fonction de (A) pour la cadmium, (1), et pour le plomb (2).

Méthylthioglycolate de Cadmium.

T_{HA}	A^-	$\frac{\Delta E_{1/2}}{0,0291}$	F_0 (A)	F_1 (A)	F_2 (A)
$1,5.10^{-1}$	$7,8.10^{-2}$	0,45	2,82	23,4	$2,7.10^{2}$
3 -	$1,3.10^{-1}$	0,86	7,29	48,0	3,5 -
6. -	$2,2.10^{-2}$	1,27	18,8	77,0	3,2. -
1,2 -	4,0 -	1,75	56,8	139,0	3,4 -

$K_1 = 2$
$K_2 = 3,2.10^{2}$

Méthylthioglycolate de Plomb.

T_{HA}	A^-	$\frac{\Delta E_{1/2}}{0,0291}$	F_0(A)	F_1(A)	F_2(A)
$4.\ 10^{-2}$	$1,91.10^{-2}$	0,41	25,8	$1,3.10^{2}$	$3,4.10^{3}$
6 -	2,96 -	0,76	58,0	1,92 -	4,3 -
8 -	4,6 -	1,03	108,0	2,32 -	3,6 -
$1,2.10^{-1}$	6,2 -	1,27	189,0	3,05 -	3,9 -

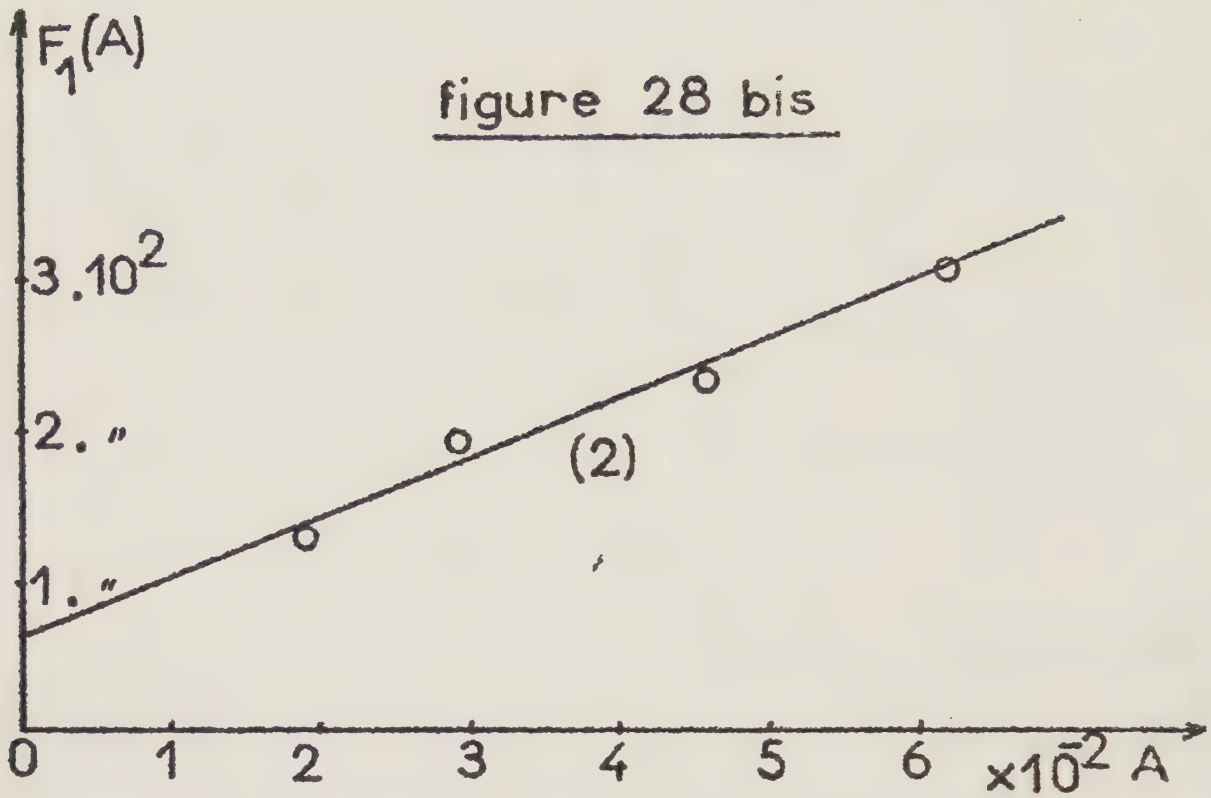
$K_1 = 6,5.10^{1}$
$K_2 = 3,8.10^{3}$

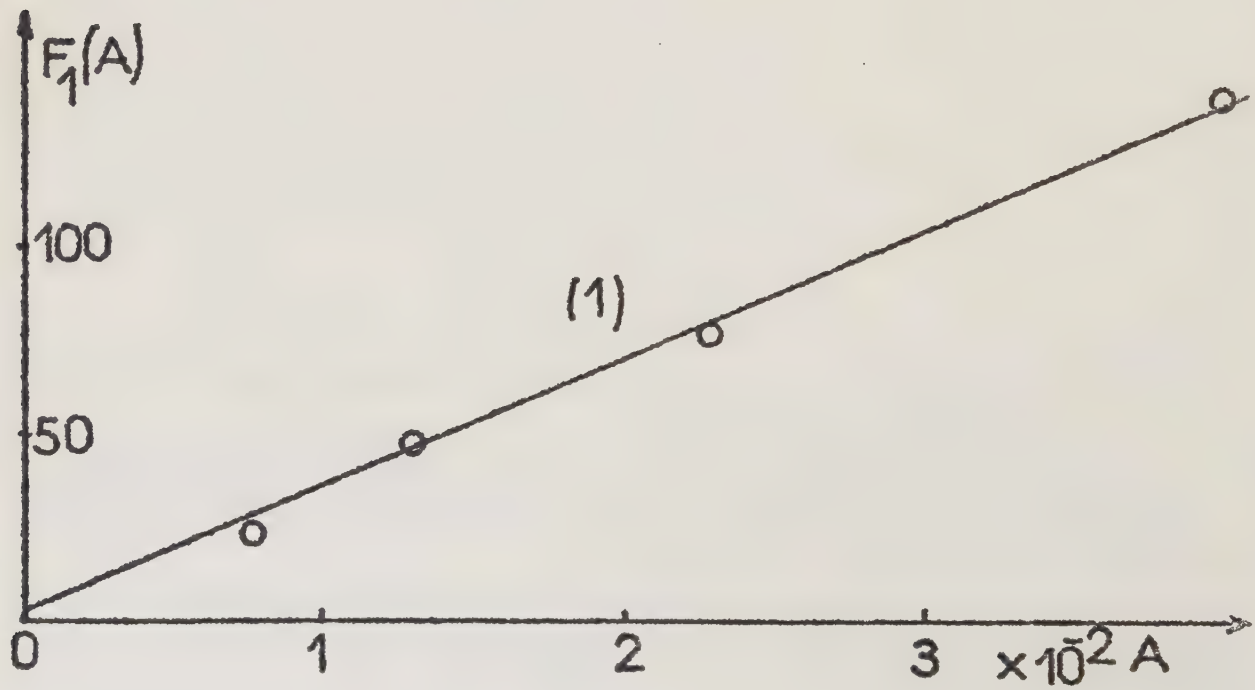
N.B. - Ces valeurs ne sont valables que pour la force ionique à laquelle les mesures ont été faites.

Nous voyons ainsi que les constantes de stabilité des complexes présumés CdA et PbA , sont faibles. Ces complexes ont donc fort peu de chances d'exister en solution aqueuse.

Enfin, remarquons que la pente de la courbe de formation de CdA_2 est plus grande que celle de PbA_2 , ce qui est en parfait accord avec les stabilités trouvées pour CdA, et PbA.

figure 28 bis





III° PARTIE.

COMPLEXES DE L'ACIDE ETHYLENE DITHIODIGLYCOLIQUE.

A. - Travaux antérieurs.

RAMBERG (4) et TIBERG (34) ont étudié certains dérivés métalliques de cet acide. Ces auteurs signalent en particulier la formation de complexe avec le platine, le cuivre ^{II}, le cuivre^{I} et l'argent.

D'autre part, RZYMKOWSKI (79) signale l'utilisation en photographie des complexes obtenus avec le fer, le cuivre, le cobalt et le titane . Quand l'ion métallique se trouve à une valence inférieure, les complexes sont des agents de développement, sous forme oxydée ce sont des agents de virage.

B. - Etude potentiométrique.

Certains de ces complexes se formant à des pH très faibles, nous avons utilisé, pour ces mesures, des solutions contenant un acide fort, de l'agent complexant et un sel métallique.

Nous présentons, figure 30, les courbes de titration obtenues avec le mélange des acides seuls (courbe 1), en présence de sel de cuivre (courbe 2), de sel de nickel (3), de sel de cobalt (4), de sel de fer^{II} (5), et de sel de cadmium (6).

Nous avons dilaté l'échelle des pH pour permettre une lecture plus aisée de la figure.

Celles obtenues avec les sels de plomb, de zinc, et de manganèse étant très voisines de celle du cadmium, ne sont pas représentées sur la figure.

Nous voyons donc déjà apparaître l'ordre de stabilité suivant :

Cu > Ni > Co > Fe > Cd , Pb, Zn , Mn.

Cependant l'écart de pH entre la courbe obtenue avec le complexe et celle obtenue sans complexe étant faible, il n'est pas possible d'utiliser la méthode de CHABERECK pour l'étude de ces complexes. Cependant , nous avons déterminé leurs constantes de stabilité par la méthode de BJERRUM, bien que dans ce cas elle soit peu précise en raison de l'erreur commise sur la mesure des pH.

Pour ces mesures, nous avons utilisé de la soude N/2, avec une burette au 1/50°. Les pH étaient mesurés au millivoltmètre Tacussel avec

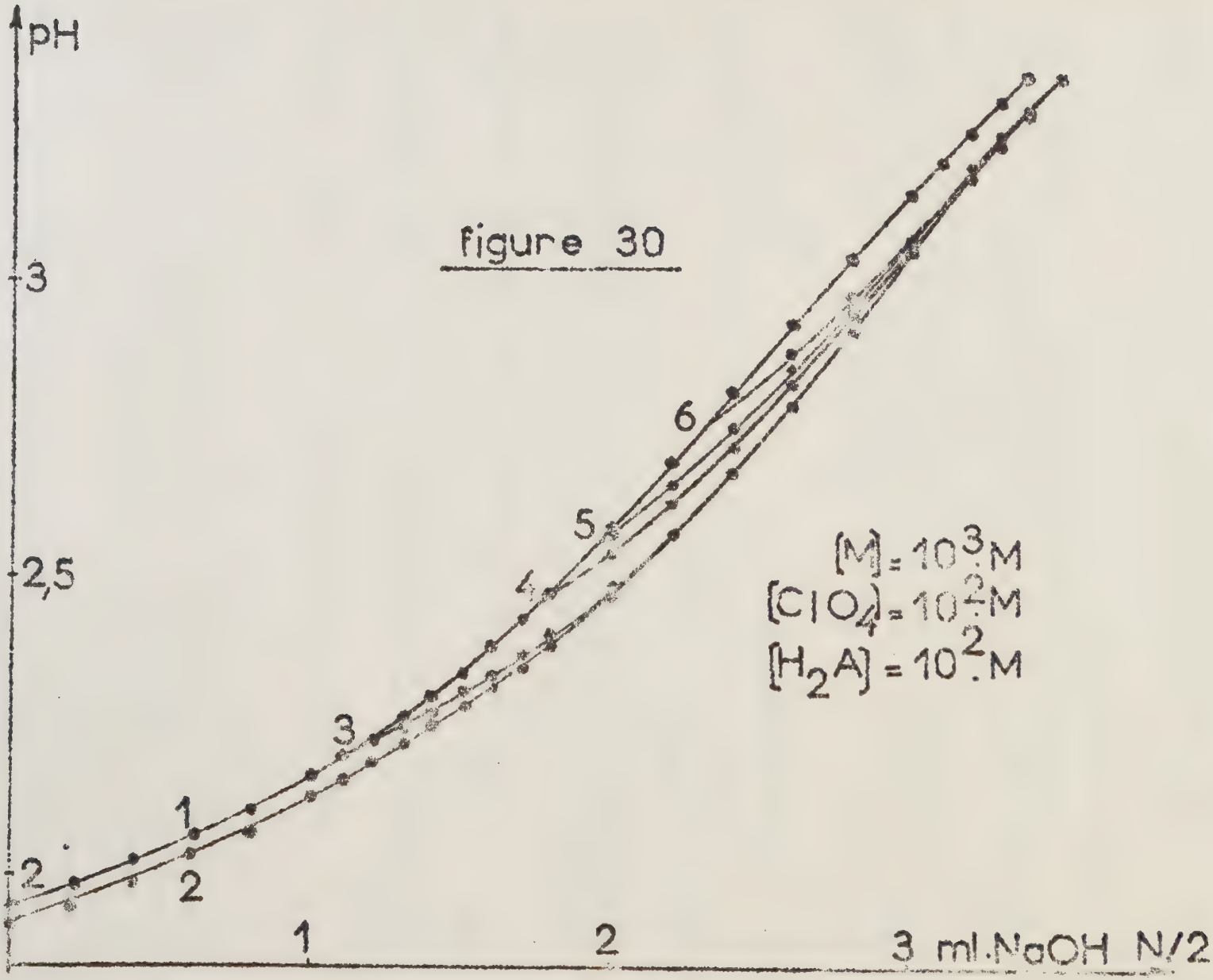


figure 30

une électrode en verre Corning, étalonnée par les solutions tampons suivantes :

Tampons	pH	Références
HCl	1,085	HITCHCOCK et TAYLOR (28)
HCl + NaCl	2,058	" "
HCl + KCl	2,078	" "
Bitartrate	3,567	" "
Phosphate	6,857	" "

Comme pour l'acide méthylthioglycolique, nous avons travaillé sous azote pour les complexes de Fer^{II}, et de $Cobalt^{II}$.

Nous présentons dans les tableaux suivants les résultats obtenus sur la moyenne de trois courbes de titration.

Ethylène dithiodiglycolate de cuivre.

Ce complexe se formant à un pH trop faible, nous n'avons pas pu déterminer sa courbe de formation, ni donc sa constante de stabilité. En effet, dès pH 2, le calcul nous adonné un nombre de formation de 1.

Ethylène dithiodiglycolate de nickel.

$(ClO_4^-) = 1,07.10^{-2}$; $T_{H_2A} = 9,61.10^{-3}$; $T_M = 1,001.10^{-3}$.

ml NaOH	Na^+	pH	pA	$\bar{n}$
0,75	$3,86.10^{-3}$	2,10	5,46	0,26
0,95	4,89 -	2,15	5,39	0,28
1,13	5,82 -	2,20	5,28	0,36
1,30	6,70 -	2,25	5,23	0,44
1,50	7,73 -	2,30	5,09	0,56
1,67	8,60 -	2,35	5,03	0,65
1,80	9,27 -	2,40	4,92	0,76
1,94	$1,00.10^{-2}$	2,45	4,87	0,80
2,06	1,06 -	2,50	4,73	0,86
2,17	1,12 -	2,55	4,69	0,91
2,28	1,17 -	2,60	4,55	0,96
2,37	1,22 -	2,65	4,45	1,00
2,47	1,27 -	2,70	4,38	1,00

Ethylène dithiodiglycolate de cobalt.

$(ClO_4^-) = 1,07.10^{-2}$; $T_{H_2A} = 9,61.10^{-3}$; $T_M = 1,02.10^{-3}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
1,67	$8,61.10^{-3}$	2,40	4,90	0,41
1,78	9,17 -	2,45	4,81	0,45
1,91	9,85 -	2,50	4,72	0,51
2,04	$1,05.10^{-2}$	2,55	4,63	0,63
2,17	1,12 -	2,60	4,54	0,68
2,26	1,16 -	2,65	4,45	0,80
2,38	1,23 -	2,70	4,37	0,86
2,48	1,278 -	2,75	4,23	0,86
2,57	1,32 -	2,80	4,20	0,91
2,64	1,36 -	2,85	4,13	0,94
2,72	1,40 -	2,90	4,07	0,96
2,80	1,44 -	2,95	3,92	0,98
2,90	1,48 -	3,00	3,86	0,99

Ethylène dithiodiglycolate ferreux.

$(ClO_4^-) = 1,07.10^{-2}$; $T_{H_2A} = 9,61.10^{-3}$; $T_M = 1,00.10^{-3}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,05	$10,57.10^{-3}$	2,60	4,53	0,36
2,18	11,23 -	2,65	4,44	0,50
2,30	11,85 -	2,70	4,36	0,61
2,41	12,40 -	2,75	4,28	0,66
2,50	12,87 -	2,80	4,19	0,71
2,62	13,49 -	2,85	4,10	0,83
2,71	13,96 -	2,90	4,02	0,91
2,80	14,42 -	2,95	3,94	0,91
2,89	14,86 -	3,00	3,86	0,97
3,00	15,45 -	3,05	3,78	0,99

Ethylène dithiodiglycolate de cadmium.

$(ClO_4^-) = 1,07.10^{-2}$; $T_{H_2A} = 9,61.10^{-3}$; $T_M = 3,006.10^{-3}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,05	$10,55.10^{-3}$	2,60	4,53	0,12
2,30	11,85 -	2,70	4,36	0,20
2,55	13,13 -	2,80	4,20	0,29
2,78	14,30 -	2,90	4,08	0,38
2,99	15,40 -	3,00	3,88	0,45
3,23	16,60 -	3,10	3,74	0,54
3,46	17,8 -	3,20	3,60	0,64
3,72	19,15 -	3,30	3,48	0,75
3,90	20,11 -	3,40	3,37	0,86
4,08	21,05 -	3,50	3,26	0,93
4,23	21,79 -	3,60	3,15	0,96

Ethylène dithiodiglycolate de plomb.

$(ClO_4^-) = 0$; $T_{H_2A} = 9,862.10^{-3}$; $T_M = 1,003.10^{-3}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
0,375	$1,93.10^{-3}$	2,90	3,97	0,08
0,585	3,01 -	3,00	3,81	0,22
0,79	4,07 -	3,10	3,66	0,37
0,98	5,05 -	3,20	3,51	0,46
1,18	6,07 -	3,30	3,37	0,56
1,365	7,03 -	3,40	3,24	0,71
1,59	8,20 -	3,50	3,12	0,91
1,76	9,06 -	3,60	2,99	0,96

Ethylène dithiodiglycolate de zinc.

$(ClO_4^-) = 0$; $T_{H_2A} = 9,862.10^{-3}$; $T_M = 1,003.10^{-3}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
0,38	$1,95.10^{-3}$	2,90	3,97	0,11
0,58	2,98 -	3,00	3,81	0,22
0,78	4,02 -	3,10	3,66	0,36
0,97	5,00 -	3,20	3,51	0,44
1,16	5,97 -	3,30	3,36	0,51
1,36	7,00 -	3,40	3,25	0,66
1,57	8,1 -	3,50	3,11	0,86
1,77	9,12 -	3,60	3,01	0,98

Ethylène dithiodiglycolate de manganèse.

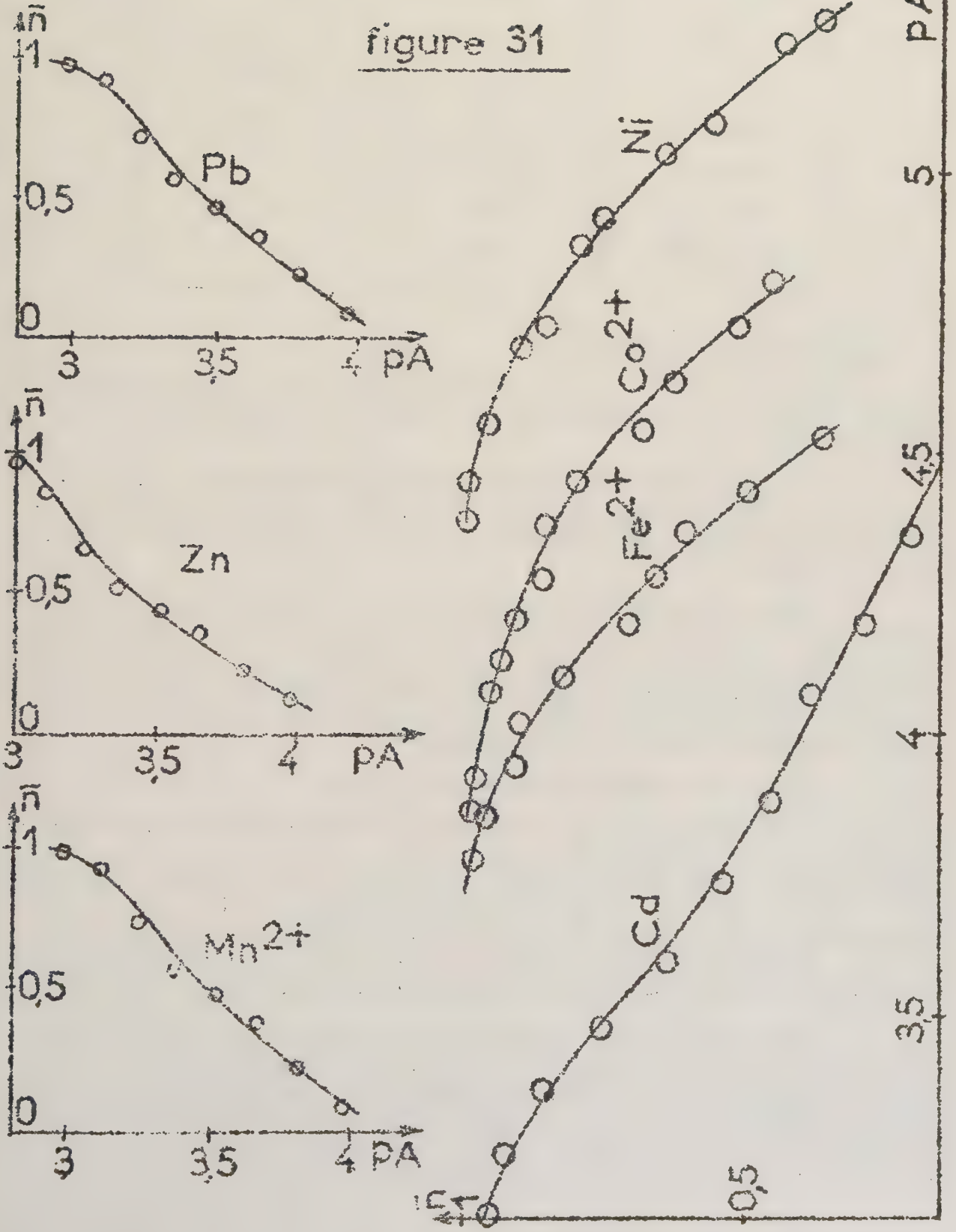
$(ClO_4^-) = 0$; $T_{H_2A} = 9,862.10^{-3}$; $T_M = 0,98.10^{-3}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
0,37	$1,91.10^{-3}$	2,90	3,97	0,07
0,58	2,99 -	3,00	3,81	0,22
0,79	4,07 -	3,10	3,66	0,38
0,98	5,05 -	3,20	3,51	0,47
1,18	6,07 -	3,30	3,37	0,57
1,365	7,03 -	3,40	3,24	0,72
1,59	8,20 -	3,50	3,12	0,93
1,76	9,06 -	3,60	2,99	0,98

Nous présentons, figure 31, l'ensemble des courbes de formation qui nous permettent de déterminer les constantes de stabilité, en prenant la valeur de pA pour $\bar{n} = 1/2$.

La force ionique variant sensiblement au cours de la formation des complexes, nous n'avons pas pu corriger ces valeurs pour une force ionique nulle.

figure 31


n̄
1
0,5
0
Pb
3
3,5
4
pA
n̄
1
0,5
0
Zn
3
3,5
4
pA
n̄
1
0,5
0
Mn2+
3
3,5
4
pA
Ni
Co2+
Fe2+
Cd
pA
5
4,5
4
3,5
0,5

Complexes	log K	K
Nickel	5,17	$1,5.10^5$
Cobalt	4,75	$5,7.10^4$
Fer	4,47	$2,9.10^4$
Cadmium	3,80	$6,3.10^3$
Plomb	3,50	$3,2.10^3$
Zinc	3,45	$2,8.10^3$
Manganèse	3,48	$3,0.10^3$

C. - Etude spectrophotométrique.

Comme pour l'acide méthylthioglycolique, nous n'avons trouvé une bande d'absorption caractéristique que pour le complexe de cuivre, coloré en bleu-vert.

Nous présentons, figure 32, le spectre d'absorption correspondant qui présente un maximum pour 670 mμ. En mesurant la densité optique à cette longueur d'onde, nous avons ainsi pu tracer la courbe de JOB, pour ce complexe.

Pour ces mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre Jobin et Yvon, avec des cuves de 4 cm de longueur. Nous avons employé des solutions M/10 en acide méthylthioglycolique et M/10 en sulfate de cuivre. Les solutions ont été préparées de façon telle que la somme des concentrations en acide éthylènedithiodiglycolique et en ion cuivre soit égale à 2.10^{-2}. La cuve de référence contenait de l'eau distillée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

$\frac{(H_2A)}{(H_2A)+(M)}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9
d	0,275	0,45	0,61	0,67	0,69	0,63	0,55	940	0,26	0,12

Nous voyons, figure 34, que la courbe obtenue, présente un maximum pour le rapport $H_2A/(H_2A + M) = 0,5$. Le complexe obtenu avec le cuivre présente donc un nombre de formation de 1. D'autre part, le coefficient d'extinction moléculaire du complexe étant nettement supérieur à ceux des constituants à cette longueur d'onde, nous avons appliqué la méthode de KORTUM, comme pour le méthylthioglycolate de cuivre.

figure 32

figure 33

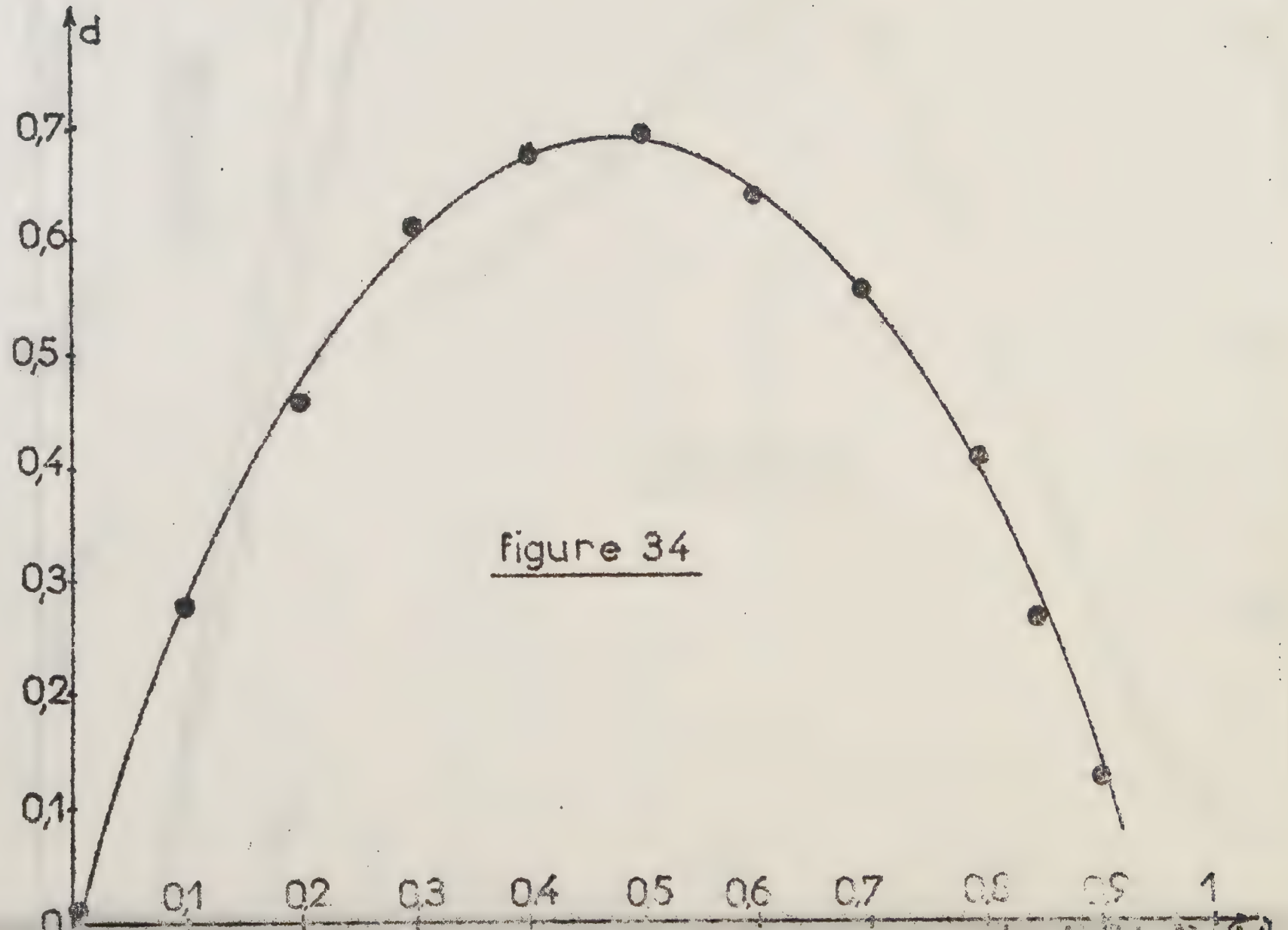


figure 34

Les mesures effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, avec la solution correspondante d'acide complexant dans la cuve de référence, nous ont donné les résultats suivants :

d	T_{H_2A}	pH	1/A	$1/\bar{\varepsilon}$
0,53	$1,10^{-2}$	2,26	$1,32.10^{5}$	$7,55.10^{-3}$
0,54	1,2 -	2,24	1,23 -	7,4 -
0,56	1,6 -	2,22	1,00 -	7,15 -
0,58	2 -	2,20	0,88 -	6,9 -
0,59	3 -	2,18	0,64 -	6,8 -

Nous obtenons ainsi la droite (Figure 33), qui nous permet de connaître le coefficient d'extinction moléculaire du complexe $1/\varepsilon_{MA} = 6.10^{-3}$.

En corrigeant alors les valeurs de 1/A, nous obtenons une deuxième droite d'extrapolation qui nous permet de calculer pour chaque point la constante de stabilité du complexe.

(CuA)	(Cu^{2+})	1/A	K
3,28	0,82	$1,89.10^{5}$	$7,3.10^{5}$
3,24	0,76	1,65 -	7,05 -
3,36	0,64	1,23 -	6,45 -
3,48	0,52	1,03 -	6,9 -
3,54	0,46	0,71 -	5,5 -

Nous pouvons ainsi donner pour cette force ionique la valeur moyenne suivante :

$$K = 6,6.10^{5}$$

D. - Etude polarographique.

La formation des complexes de cadmium et de plomb ne fournissent pas un déplacement de vague suffisamment important pour effectuer des calcul de stabilité. Nous étions limité par la solubilité de l'acide éthylénedithiodiglycolique qui ne permet pas de préparer des solutions de concentration supérieure à N/10. D'autre part, nous ne pouvions utiliser des concentrations en métal inférieures à 10^{-4}, les oscillations du spot étant alors trop importantes.

Cependant pour le complexe de cuivre, beaucoup plus stable, nous présentons, figure 35, les polarogrammes obtenus avec les solutions suivantes :

N° du polarogramme	KNO_3	(Cu^{2+})	T_{H_2A}	Gélatine
1	2.10^{-2}	1.10^{-3}	0	1 %
2	-	-	$0,4.10^{-2}$	-
3	-	-	0,8 -	-
4	-	-	1,6 -	-
5	-	-	3,2 -	-

Nous voyons que nous obtenons, comme pour le méthylthioglycolate de cuivre, une réduction en deux étapes mettant ainsi en évidence l'éthylènedithiodiglycolate cuivreux.

La première vague correspondant à la réduction du complexe cuivrique en complexe cuivreux, coïncide avec la vague d'oxydation du mercure.

Le palier entre les deux vagues de réduction étant bien défini, nous avons réduit au potentiostat une solution de complexe cuivrique (E = 0,0 V), nous avons obtenu un précipité gris insoluble comme le décrit TIBERG (34).

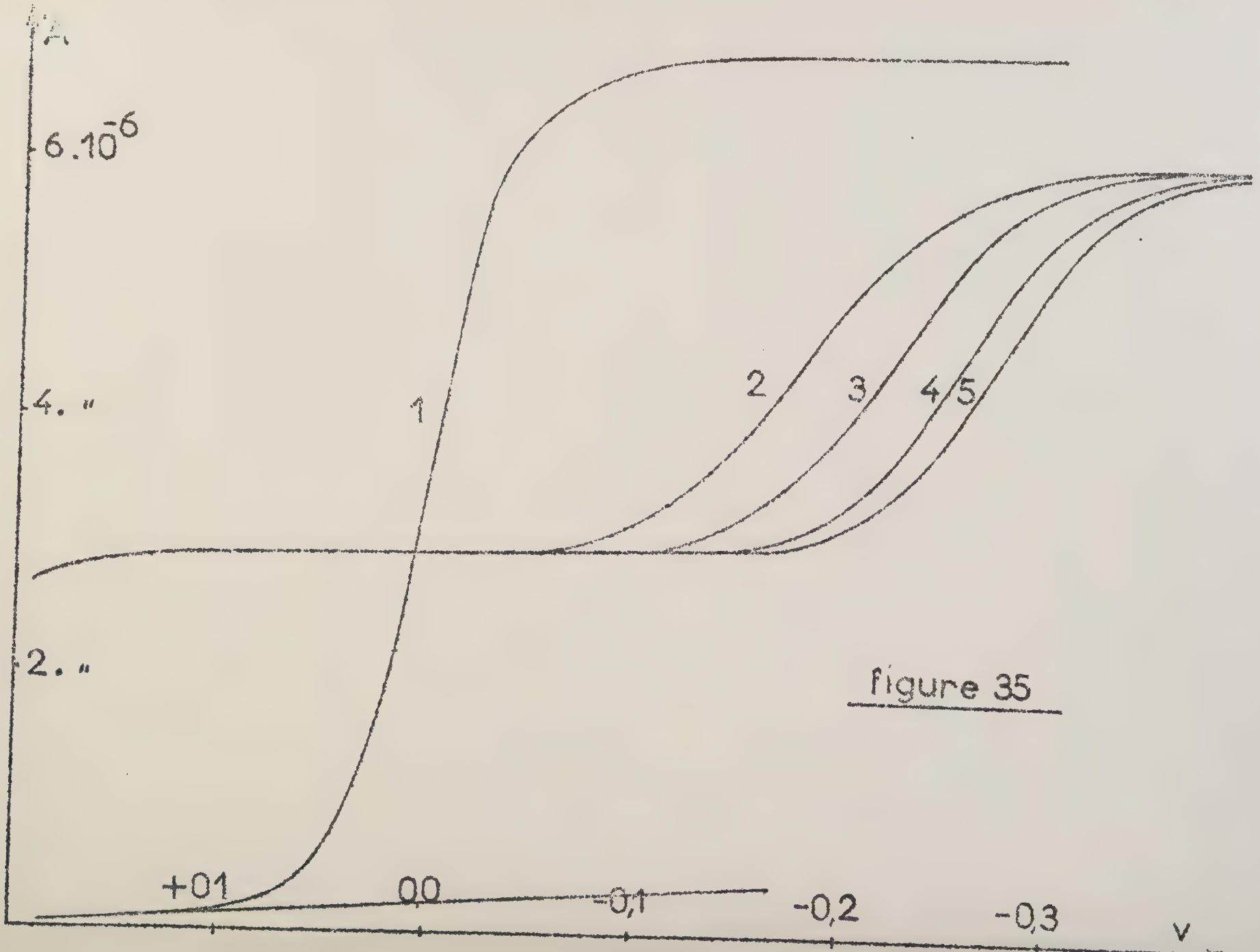


figure 35

CHAPITRE V.

ETUDES DES COMPLEXES DU MERCAPTO -2-ETHANOL.

A. - Travaux antérieurs.

Déjà en 1922 BENNET (80) avait préparé les dérivés du thioéthanol et des ions Hg^{2+}, Pb, Bi, Sb, Cu, Ag, Pt, Ni et Cd. D'autre part, en 1956, SCHULZ, WATTS et MOORE signalent la formation de complexes avec le Rhthénium, le Niobium et le Zirconium.[81] Mais on ne connaissait ni les formules, ni les constantes de stabilité des complexes métalliques du thioéthanol.

B. - Etude potentiométrique.

Ces complexes se formant à des pH nettement plus faibles que celui de la neutralisation de l'acidité du groupement thiol, nous avons utilisé pour ces mesures des mélanges acide fort-agent complexant-sel métallique.

Le thioéthanol étant très oxydable, nous avons travaillé sous azote en utilisant le même matériel que pour l'acide thioglycolique.

L'électrode en verre au Lithium était étalonnée par les solutions tampons suivantes :

Tampon	pH	Références
Bitartrate	3,567	HITCHCOOK et TAYLOR (28)
Phosphate	6,857	" "
Phosphate	8,04	SÖRENSEN (37)
Borate	9,18	HITCHCOOK et TAYLOR (28)

Pour ces mesures, nous avons employé de la soude N/2 avec une microburette graduée au 1/50°.

1) - Détermination des formules par la méthode de CHABERECK.

Pour faciliter la lecture des courbes de neutralisation obtenues nous présentons les variations de pH en fonction du rapport (OH)/(M), et la neutralisation de l'acide fort ne figure pas sur ces courbes. D'autre part, pour toutes ces mesures la concentration en acide fort est de 10^{-2} M.

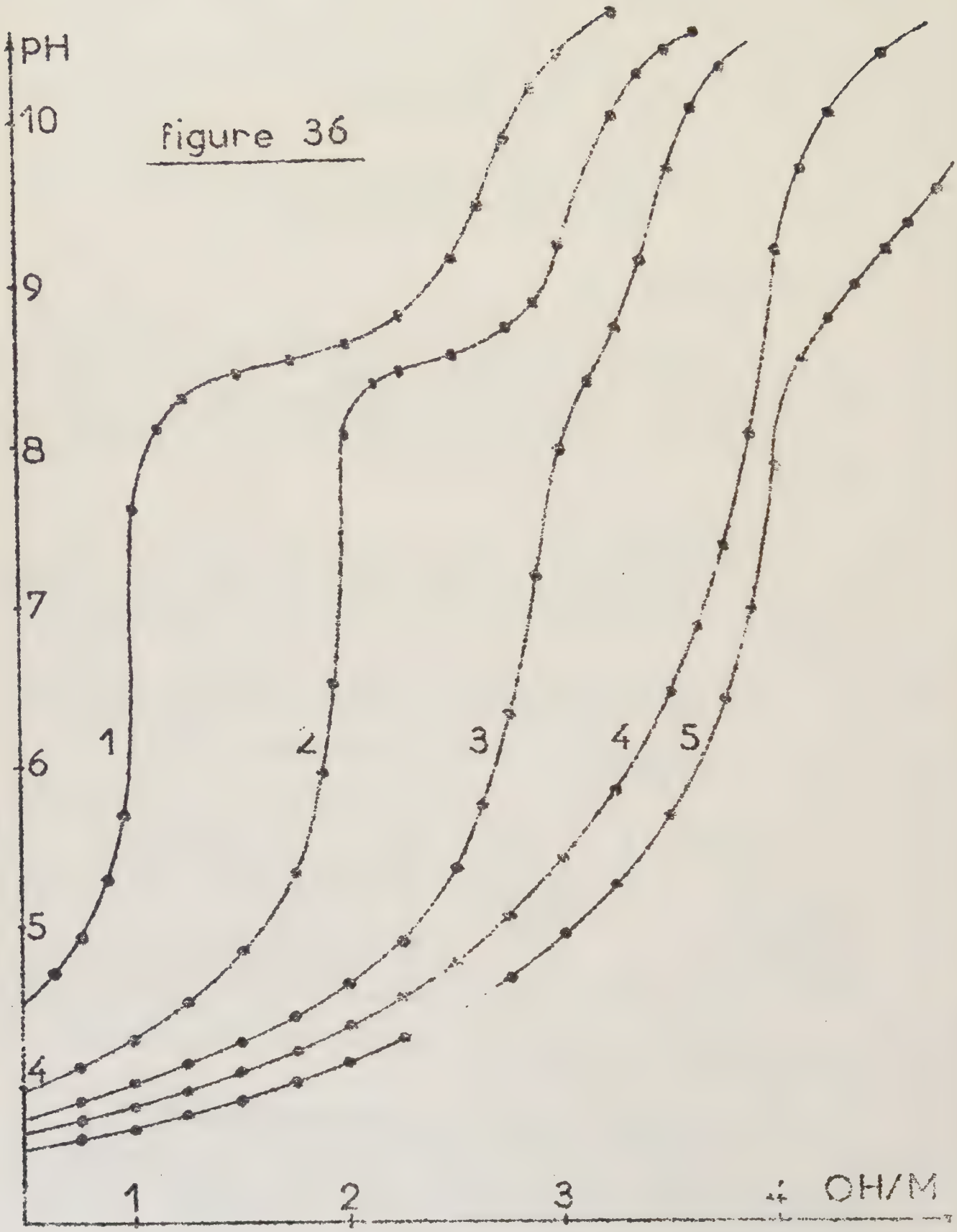


figure 36

Thioéthanolate de Cadmium. (Figure 36).

Pour les mesures que nous avons faites, la concentration en métal reste égale à 2.10^{-3} M, et celle de l'agent complexant prend les valeurs : 2.10^{-3}, 4.10^{-3}, 6.10^{-6}, 8.10^{-3} et 10^{-2} M pour les rapports (HA)/(M): 1; 2 ; 3 ; 4 ; 5.

La courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M)= 1 présente un premier saut pour (OH)/(M) = 1 correspondant à la neutralisation de tous les ions H^+ du groupement thiol, sous forme d'acide fort. Ensuite il y a précipitation du cadmium non complexé sous forme d'hydroxyde. Il en est de même pour les courbes obtenues avec les rapports (HA)/(M) = 2 et 3, qui présentent un premier saut pour (OH)/(M) = 2 ; 3 et dont le 2° saut correspond à la précipitation du cadmium non complexé sous forme d'hydroxyde. Pour le rapport (HA)/(M) = 4, il n'y a plus de précipitation d'hydroxyde et la courbe ne présente qu'un seul seul saut de pH pour (OH)/(M) = 4. De même la courbe obtenue avec le rapport (HA)/(M) égal à 5, présente un saut pour (OH)/(M) = 4, et l'excès d'agent complexant est neutralisé pour (OH)/(M) = 5.

Cette série de courbes nous montre donc que le composé stable en solution aqueuse comprend 4 molécules de thioéthanol pour un ion Cd^{++}. Les complexes intermédiaires CdA CdA_2 CdA_3 ne sont pas suffisamment stables par rapport à CdA_4 pour être isolés en solution aqueuse.

Thioéthanol de plomb. (Figure (37).

La concentration en métal reste égale à 2.10^{-3} M et celle de l'agent complexant prend les valeurs : 2.10^{-3} ; 3.10^{-3} ; 4.10^{-3} et 5.10^{-3} M pour les valeurs du rapport (HA)/(M) ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5.

Avec le rapport (HA)/(M) égal à 1, nous obtenons un premier saut pour (OH)/(M) = 1 et ensuite le plomb non complexé précipite sous forme d'hydroxyde. De même avec le rapport (HA)/(M) égal à 1,5, la courbe présente un premier saut pour (OH)/(M) = 1,5, puis il y a un deuxième saut correspondant à la précipitation de l'hydroxyde. La courbe obtenue avec le rapport (HA)/(M) = 2 ne présente qu'un seul saut de pH pour (OH)/(M) = 2 , et il n'y a pas précipitation d'hydroxyde. Avec le rapport (HA)/(M) égal à 2,5, nous avons la neutralisation de l'agent complexant en excès après le saut de pH obtenu pour (OH)/(M) = 2, correspondant à la neutralisation des ions H^+ provenant de la formation du complexe.

Cet ensemble de courbes nous montre donc que le composé. PbA, n'est pas suffisamment stable par rapport au complexe final PbA_2 pour exister en solution aqueuse.

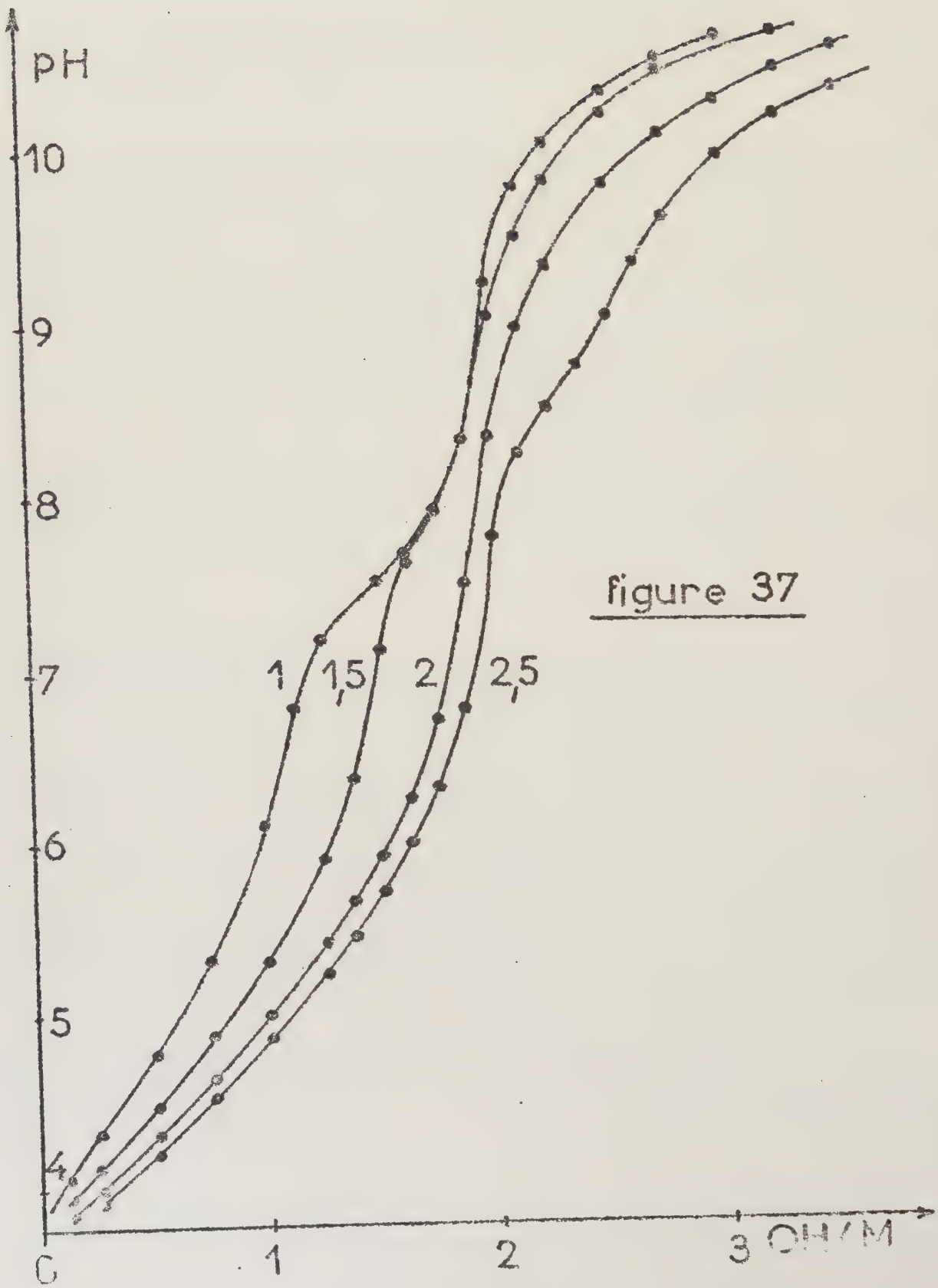


figure 37

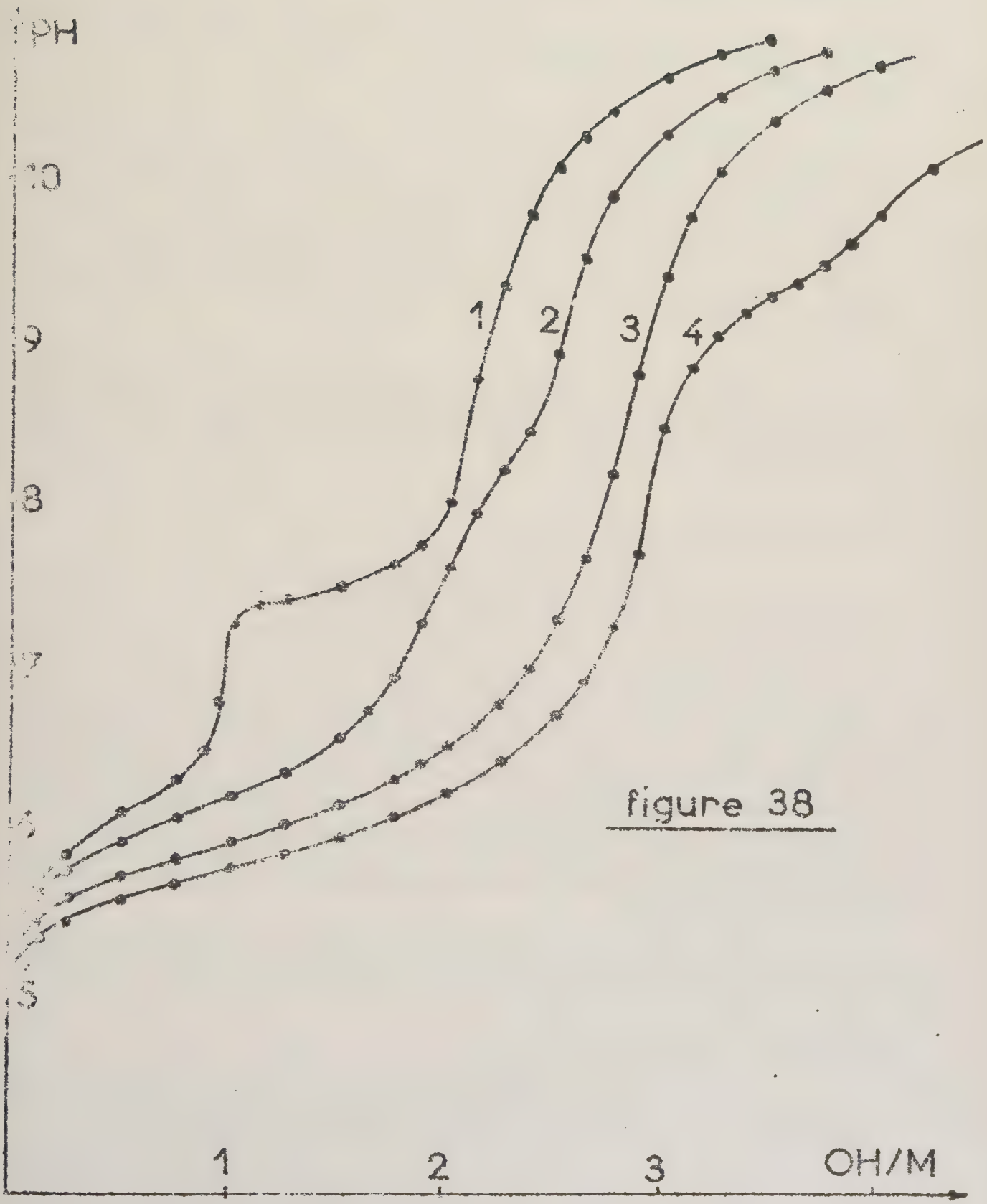


figure 38

Thioéthanolate de Zinc. (Figure 38)

Pour ces mesures la concentration en métal reste égale à 2.10^{-3} M, et celle de l'agent complexant prend les valeurs : 2.10^{-3}, 4.10^{-3}, 6.10^{-3} et 8.10^{-3} M, pour les rapports (HA)/(M) : 1; 2 ; 3; 4 .

Nous avons obtenu avec le rapport (HA)/(M) égal à 1 un premier saut de potentiel pour (OH)/(M) = 1 ; le 2° saut correspondant à la précipitation de l'excès de zinc non complexé sous forme d'hydroxyde. Pour le rapport (HA)/(M) égal à 2, nous avons obtenu un résultat analogue avec le 1er saut de pH pour (OH)/(M) = 2. Avec le rapport (HA)/(M) égal à 3, nous n'obtenons qu'un saut pour (OH)/(M) = 3, sans précipitation d'hydroxyde. La courbe obtenue avec le rapport (HA)/(M) égal à 4 présente le même saut de pH pour (OH)/(M) = 3, puis il y a neutralisation de l'excès de thioéthanol , pour (OH)/(M) = 4.

Nous voyons donc que ni le complexe ZnA, ni le complexe ZnA_2 ne sont assez stables par rapport au complexe final ZnA_3 pour exister en solution aqueuse. Rappelons que pour l'acide thioglycolique, nous n'avons pas trouvé de complexe de zinc ayant une condensation en agent complexant supérieur à 2.

Thioéthanol de Ni. (Figure 39.)

La concentration en ion métallique reste égale à $2,5.10^{-3}$, et celle de l'agent complexant prend les valeurs : $2,5.10^{-3}$; $3,75.10^{-3}$; 5.10^{-3} et $6,75.10^{-3}$ M pour les rapports (HA)/(M) ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 .

La courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) égal à 1 présente un premier saut de pH pour (OH)/(M) = 1, puis un deuxième saut correspondant à la précipitation du nickel non complexé sous forme d'hydroxyde. Il en est de même pour la courbe obtenue avec le rapport (HA)/(M) égal à 1,5. On obtient alors un premier saut pour (OH)/(M) = 1,5, et un deuxième saut correspondant à une précipitation. Avec le rapport (HA)/(M) égal à 2, nous n'obtenons qu'un saut pour (OH)/(M) = 2 et il n'y a plus de précipitation . Pour le rapport (HA)/ M égal à 2,5, nous obtenons de même un saut pour (OH)/(M) = 2 suivi d'un deuxième saut correspondant à la neutralisation de l'excès de thioéthanol.

Nous voyons ainsi que le seul complexe stable en solution aqueuse est NiA_2. Il n'y a pas, comme dans le cas du thioglycolate de nickel , formation d'hydroxocomplexe.

Thioéthanol cobalteux. (Figure 40).

Comme pour le thioéthanolate de nickel, la concentration en métal reste égale à $2,5.10^{-3}$ M ; celle du thioéthanol prend les valeurs :

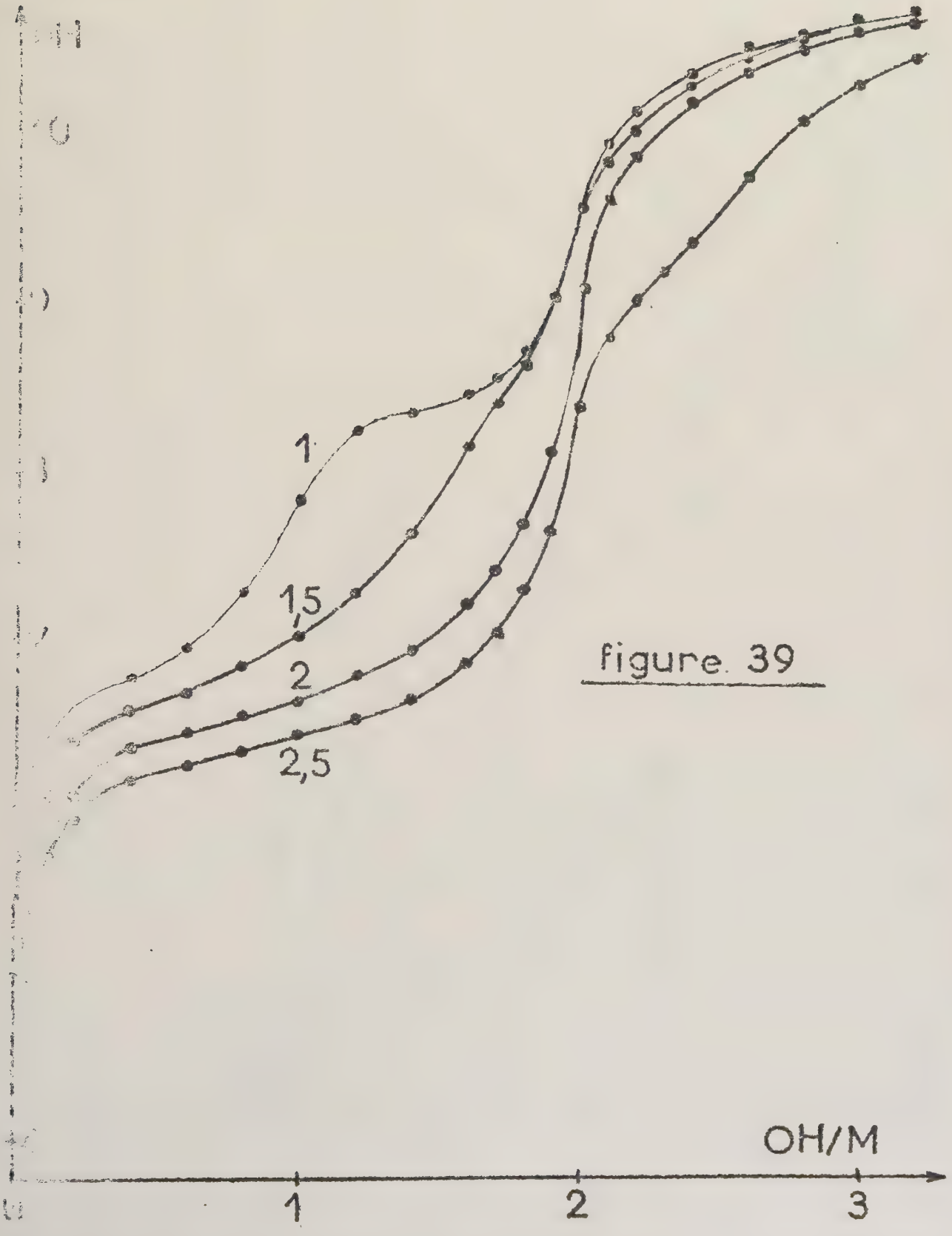


figure. 39

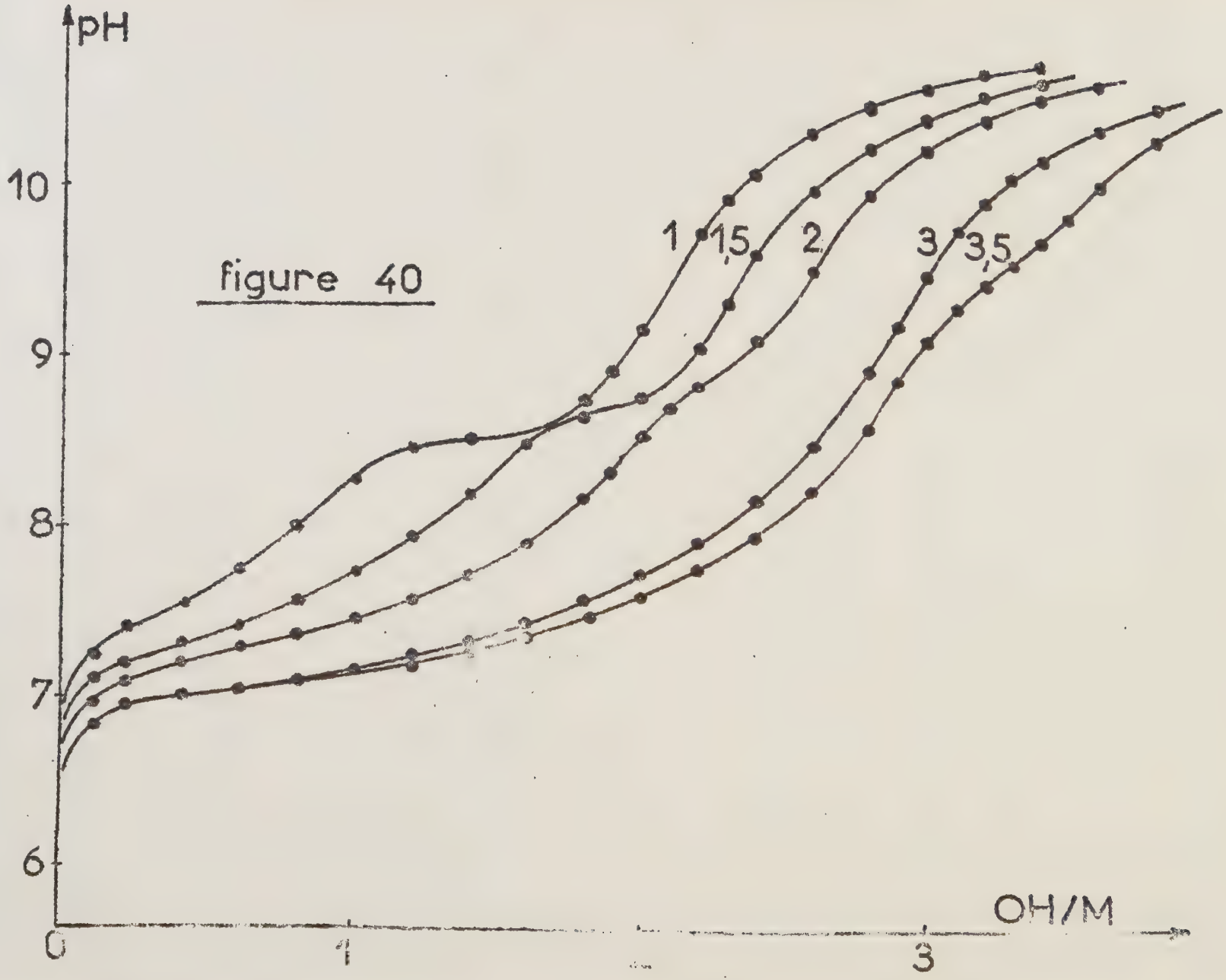


figure 40

$2,5.10^{-3}$; $3,75.10^{-3}$; 5.10^{-3} ; $7,5.10^{-3}$ et $8,75.10^{-3}$ M pour les rapports (HA)/(M) ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 3,5.

Avec le rapport (HA)/(M) égal à 1, nous obtenons un premier saut pour (OH)/(M) = 1, et les ions métalliques en excès précipitent sous forme d'hydroxyde. De même pour le rapport (HA)/(M) égal à 1,5, nous obtenons un saut pour (OH)/(M) = 1,5, puis l'hydroxyde précipite. La courbe obtenue pour le rapport (HA)/(M) égal à 2 présente de même un saut pour(OH)/(M) = 2, et on constate une précipitation d'hydroxyde. Pour le rapport (HA)/(M) égal à 3, nous obtenons un seul saut pour (OH)/(M) = 3 et nous ne voyons plus apparaître d'hydroxyde. Nous obtenons avec (HA)/(M) égal à 3,5 un saut pour (OH)/(M) = 3, puis il y a neutralisation de l'excès de thioéthanol pour (OH)/(M) = 3,5.

Ces résultats nous montrent donc que seul le complexe CoA_3 est stable en solution aqueuse, les complexes intermédiaires n'étant pas suffisamment stables par rapport au complexe final. Nous voyons encore ici que les résultats sont différents de ceux obtenus avec l'acide thioglycolique pour lequel nous avions trouvé la formation de CoAOH et de CoA_2 .

REMARQUE.

Les complexes de fer et de manganèse ne sont pas assez stables pour que l'on puisse utiliser la méthode de CHABERECK. Le complexe de cobalt est le cas limite de l'application de cette méthode.

2) - Détermination des constantes de stabilité par la méthode de BJERRUM.

Pour cette détermination, nous avons tracé les courbes de titration de solutions 1.10^{-2} M en $HClO_4$, 2.10^{-2} M en thioéthanol , et 1 et 0,5. 10^{-3} M en ion métallique.

Figure 41, nous présentons l'ensemble des courbes de titration obtenues avec les acides seuls et les acides en présence de la même concentration en ion métallique. Nous voyons ainsi se confirmer les résultats de l'étude précédente relative à la formule des complexes et déjà, nous pouvons déduire l'ordre de stabilité des différents complexes par leur pH de formation.

$$Cd, Pb > Zn > Ni > Co > Fe^{2+} > Mn$$

Figure 41bis nous présentons la courbe de neutralisation d'un mélange $HClO_4$ + thioéthanol

$HClO_4 = 10^{-2}$ M

HA $= 10^{-2}$ M.

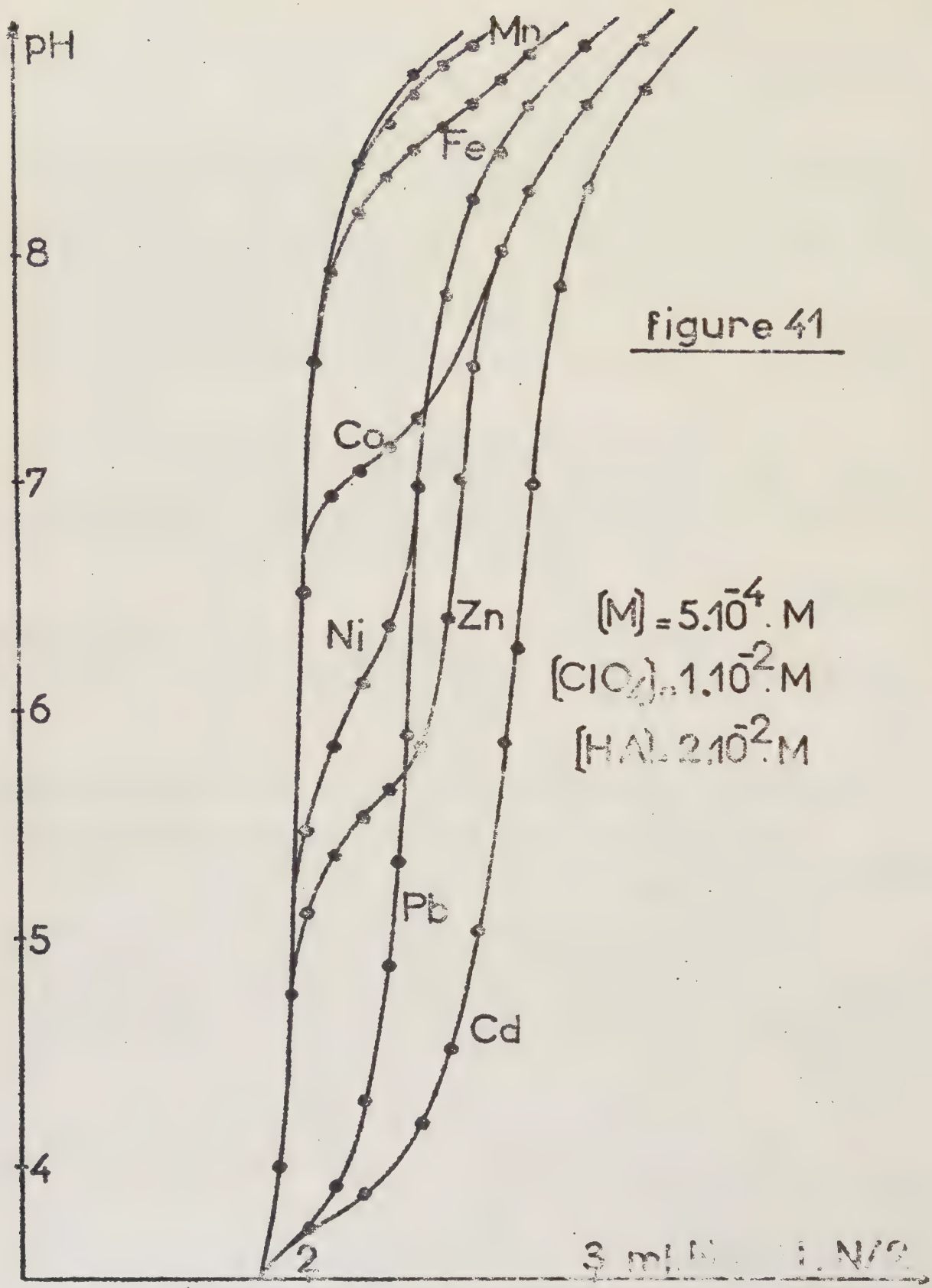


figure 41

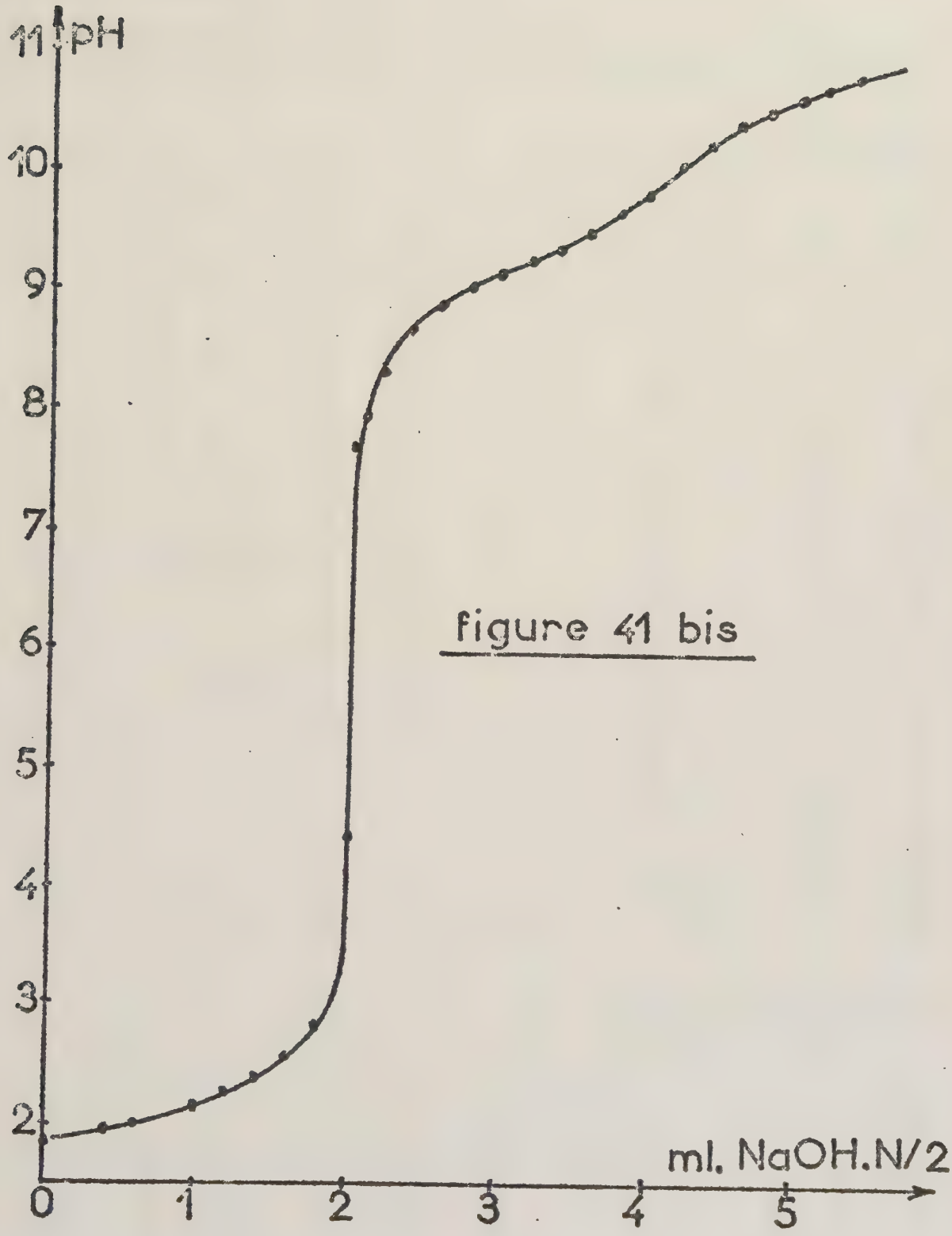


figure 41 bis

Le calcul du nombre de formation effectué pour chaque cation sur la moyenne de trois courbes de titration nous a donné les résultats suivants:

Thioéthanolate de cadmium.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 5,01.10^{-4}$

ml NaOH	Na^+	pH	pA^-	$\bar{n}$
2,05	10,557.10^{-3}	3,80	7,67	0,78
2,12	10,918 "	3,90	7,58	1,42
2,155	11,098 "	4,00	7,48	1,74
2,18	11,227 "	4,10	7,31	1,96
2,20	11,330 "	4,20	7,29	2,14
2,22	11,433 "	4,30	7,19	2,30
2,235	11,510 "	4,40	7,09	2,44
2,265	11,664 "	4,60	6,89	2,72
2,285	11,767 "	4,80	6,70	2,92
2,31	11,896. "	5,00	6,50	3,16
2,32	11,948 "	5,20	6,30	3,26
2,33	11,999 "	5,40	6,10	3,36
2,335	12,025 "	5,50	6,00	3,40
2,34	12,051 "	5,60	5,90	3,46
2,345	12,076 "	5,70	5,80	3,50
2,35	12,102 "	5,80	5,70	3,56
2,36	12,154 "	6,00	5,50	3,66
2,37	12,205 "	6,20	5,30	3,76
2,38	12,257 "	6,40	5,11	3,81
2,39	12,308 "	6,60	4,91	3,94
2,405	12,385 "	6,80	4,71	4,00
2,41	12,411 "	6,90	4,61	4,00

Thioéthanolate de Plomb.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 1,003.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,045	10,54.10^{-3}	3,80	7,67	0,39
2,115	10,89 "	3,90	7,58	0,70
2,154	11,07 "	4,00	7,47	0,85
2,178	11,20 "	4,10	7,37	0,97
2,20	11,33 "	4,20	7,27	1,04
2,213	11,42 "	4,30	7,17	1,14
2,23	11,484 "	4,40	7,07	1,21

Thioéthanolate de Plomb (suite)

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,262	$11,65.10^{-3}$	4,60	6,88	1,35
2,28	11,75 "	4,80	6,68	1,45
2,30	11,88 "	5,00	6,48	1,57
2,315	11,94 "	5,20	6,28	1,62
2,33	11,99 "	5,40	6,08	1,66
2,334	12,01 "	5,50	5,98	1,68
2,344	12,06 "	5,60	5,88	1,72
2,345	12,07 "	5,70	5,78	1,73
2,35	12,10 "	5,80	5,68	1,75
2,363	12,16 "	6,00	5,48	1,80
2,372	12,21 "	6,20	5,28	1,85
2,376	12,23 "	6,40	5,08	1,89
2,388	12,30 "	6,60	4,89	1,94

Thioéthanolate de Zinc.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 5,015.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,03	$10;454.10^{-3}$	5,20	6,27	0,26
2,055	10,583 "	5,40	6,07	0,52
2,08	10,712 "	5,50	5,97	0,78
2,12	10,918 "	5,60	5,88	1,18
2,17	11,175 "	5,70	5,78	1,70
2,19	11,278 "	5,80	5,68	1,90
2,215	11,407 "	6,00	5,48	2,16
2,23	11,484 "	6,20	5,29	2,30
2,245	11,561 "	6,40	5,09	2,44
2,26	11,639 "	6,60	4,89	2,62
2,265	11,664 "	6,80	4,69	2,72
2,275	11,716 "	7,00	4,50	2,74
2,282	11,752 "	7,20	4,30	2,76
2,285	11,767 "	7,30	4,20	2,80
2,29	11,793 "	7,40	4,10	2,86

Thioéthanolate de Nickel.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 1,001.10^{-3}$

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,04	$10,506.10^{-3}$	5,50	5,97	0,18
2,06	10,609 "	5,60	5,87	0,28
2,08	10,712 "	5,70	5,77	0,39
2,10	10,815 "	5,80	5,69	0,49
2,14	11,021 "	6,00	5,48	0,69
2,21	11,381 "	6,20	5,28	1,05
2,31	11,896 "	6,40	5,10	1,57
2,36	12,154 "	6,60	4,91	1,82
2,38	12,257 "	6,80	4,71	1,91
2,40	12,360 "	7,00	4,51	1,99

Thioéthanolate Cobalteux.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 5,01.10^{-4}$.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,035	$10,480.10^{-3}$	6,90	4,57	0,26
2,07	10,660 "	7,00	4,47	0,64
2,125	10,943 "	7,10	4,38	1,14
2,17	11,175 "	7,20	4,28	1,60
2,20	11,330 "	7,30	4,19	1,88
2,23	11,484 "	7,40	4,09	2,14
2,27	11,690 "	7,60	3,89	2,48
2,31	11,896 "	7,80	3,70	2,76
2,35	12,102 "	8,00	3,50	2,94
2,40	12,360 "	8,20	3,31	3,00

Thioéthanolate ferreux.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 1,00.10^{-3}$ M.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,09	$10,765.10^{-3}$	7,90	3,57	0,18
2,125	10,943 "	8,00	3,48	0,29
2,16	11,124 "	8,10	3,38	0,38
2,20	11,330 "	8,20	3,29	0,49
2,255	11,613 "	8,30	3,19	0,65
2,34	12,051 "	8,40	3,10	0,95
2,44	12,556 "	8,50	3,02	1,28
2,54	13,081 "	8,60	2,93	1,59
2,65	13,647 "	8,70	2,81	1,70
2,74	14,111 "	8,80	2,72	1,80
2,85	14,677 "	8,90	2,63	1,90
2,97	15,295 "	9,00	2,55	1,95

Thioéthanolate manganeux.

$(ClO_4^-) = 1,032.10^{-2}$; $T_{HA} = 1,998.10^{-2}$; $T_M = 0,98.10^{-3}$ M.

ml NaOH	(Na^+)	pH	pA	$\bar{n}$
2,105	$10,840.10^{-3}$	8,00	3,48	0,18
2,125	10,943 "	8,10	3,38	0,20
2,15	11,072 "	8,20	3,28	0,23
2,18	11,227 "	8,30	3,18	0,26
2,22	11,433 "	8,40	3,09	0,30
2,265	11,664 "	8,50	3,00	0,34
2,325	11,973 "	8,60	2,90	0,40
2,57	13,235 "	8,90	2,63	0,60
2,685	13,827 "	9,00	2,55	0,69
2,82	14,523 "	9,10	2,47	0,80
3,00	15,450 "	9,20	2,39	1,10
3,20	16,480 "	9,30	2,32	1,44
3,40	17,510 "	9,40	2,26	1,69
3,64	18,746 "	9,50	2,15	1,90
3,88	19,97 "	9,60	2,08	1,95

Figure 42 et 42 bis, nous présentons les différentes courbes de formation ainsi obtenues. Nous pouvons remarquer que pour aucun de ces complexes, il n'y a formation de composé intermédiaire suffisamment stable par rapport au complexe final. Ceci est donc en parfait accord avec les résultats de la méthode de CHABERECK.

Pour déterminer les constantes des complexes successifs, nous sommes donc amené à utiliser le facteur de répartition calculé à partir de la tangente au point milieu de la courbe de formation considérée.

Cependant, pour les complexes de fer et de manganèse, le facteur de répartition étant nul, il est illusoire de calculer les constantes des complexes intermédiaires. Nous nous borberons donc à calculer les constantes globales.

Complexe	pA	log K	K
$Fe\ A_2$	3,10	6,20	$1,6.10^6$
$Mn\ A_2$	2,40	4,80	$6,4.10^4$

Pour les complexes de nickel et de plomb, le calcul nous a donné les résultats suivants :

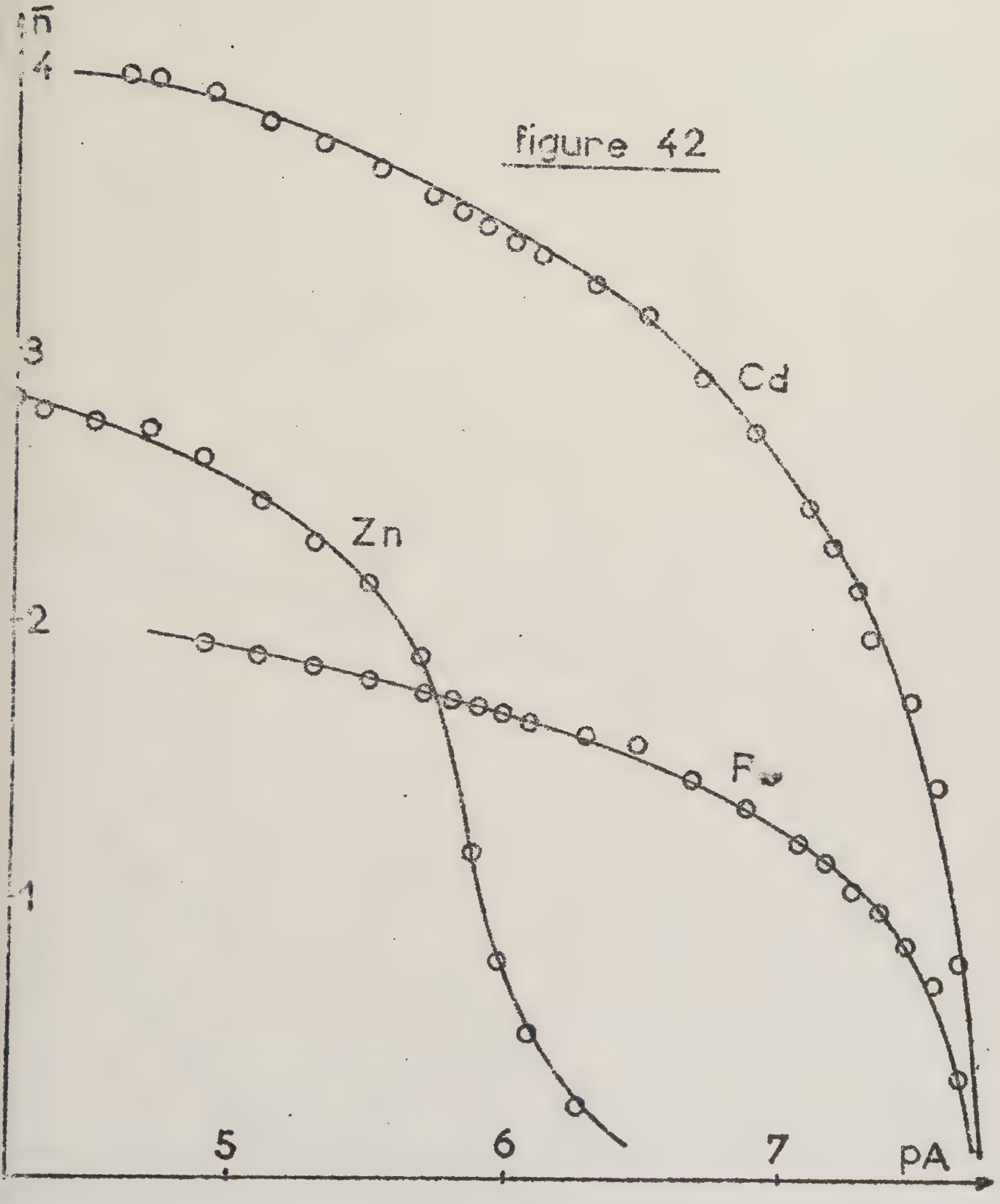
Complexe	$\frac{d\bar{n}}{dpA}$	x	k	k_1	k_2	K
Plomb	1	1,3	$2,2.10^7$	$5,7.10^7$	$8,45.10^6$	$4,85.10^{14}$
nickel	2,05	0,124	$2,2.10^5$	$5,45.10^5$	$8,89.10^4$	$4,85.10^{10}$

De même pour les complexes de zinc et de cobalt qui présentent un nombre de formation maximum de 3, nous utilisons le calcul du facteur de répartition (chapitre II) à partir de la valeur de la pente de la tangente pour $\bar{n} = 1,5$.

$$K_1 = 3x^2\ k_2 \text{ et } k_3 = \frac{1}{3x^2}\ k_2$$

Complexe	$\frac{d\bar{n}}{dpA}$	x^2	k_2	k_1	k_3	K
Zinc	3,84	0,14	$6,3.10^5$	$2,64.10^5$	$1,5.10^6$	$2,5.10^{17}$
Cobalt	3,84	0,14	$2,0.10^4$	$8,4.10^3$	$4,76.10^4$	$8,0.10^{12}$

figure 42



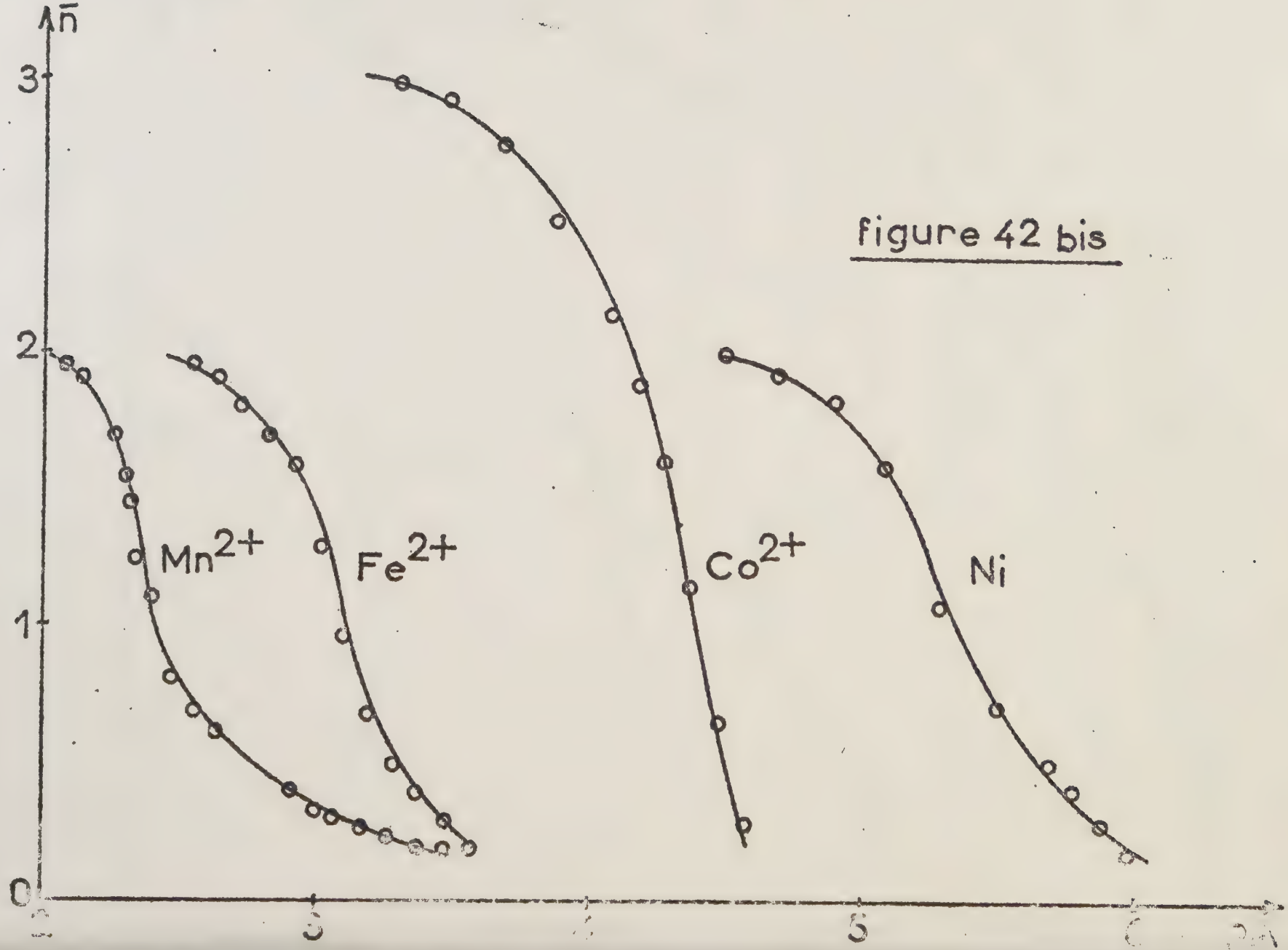


figure 42 bis

Le complexe du cadmium présentant un nombre de formation de 4, il n'est plus possible d'utiliser le facteur de répartition comme précédemment ; cependant d'après l'allure de la courbe, on peut considérer que le complexe CdA ne se forme pratiquement pas et calculer le facteur de répartition entre les composés CdA_2, CdA_3 et CdA_4 à partir de la pente de la tangente pour $\bar{n} = 2,5$.

Complexe	$d\bar{n}/dpA$	x^2	k_3	k_2	k_4
Cadmium	1,43	1,47	$1,2.10^7$	$5,3.10^7$	$2,72.10^6$

La constante globale est égale à $k_2^2 \times k_3 \times k_4$ soit $K = 9,2.10^{28}$
La force ionique restant sensiblement égale à 10^{-2} au cours de la formation de ces complexes, nous pouvons donner les valeurs de ces constantes pour une force ionique nulle.

$$\log k_0 = \log K + 3,03 \sqrt{\mu}$$

Nous obtenons les résultats suivants :

Complexes	log K	log K_0	K_0
CdA_4	28,96	29,26	$1,8.10^{29}$
PbA_2	14,68	14,98	$9,5.10^{14}$
ZnA_3	17,39	17,69	$4,9.10^{17}$
NiA_2	10,68	10,98	$9,5.10^{10}$
CoA_3	12,90	13,20	$1,6.10^{13}$
FeA_2	6,20	6,50	$3,2.10^6$
MnA_2	4,80	5,10	$1,26.10^5$

C) - Etude spectrophotométrique.

Comme dans le cas des complexes obtenus avec l'acide thioglycolique, tous ces complexes présentent une forte absorption dans l'ultra-violet. Seuls les complexes de nickel, de cobalt^{II} et de fer^{II} sont colorés respectivement en rouge brique, vert et jaune très pâle. Remarquons ici que le complexe cobalteux s'oxyde très rapidement à l'air pour donner une coloration rouge. Nous n'avons trouvé d'absorption caractéristique (maximum ou épaulement) que dans le cas des complexes de nickel et de cobalt.

Thioéthanolate de Nickel.

Nous présentons, figure 43, le spectre d'absorption du thioéthanolate de nickel entre 370 et 450 mμ, obtenu avec une solution $1,4.10^{-2}$ M en thioéthanol, $0,6.10^{-2}$ M en sel de nickel et 10^{-1} M en tampon phosphate à pH 6,2, dans une cuve de 4 cm d'un appareil Jobin-Yvon. Dans la cuve de référence, nous avons placé la même solution, qui ne contenait pas l'ion Ni^{2+}.

Nous voyons ainsi que le spectre d'absorption du thioéthanolate présente un maximum pour 407 mμ qui nous permet d'effectuer à cette longueur d'onde des mesures quantitatives, les coefficients d'extinction des constituants étant négligeables à cette longueur d'onde.

Ainsi, nous avons pu appliquer la méthode de JOB à ce complexe en utilisant une solution M/10 de thioéthanol et une solution M/10 en sel de nickel. Nous préparions les solutions de mesure de sorte que la somme des concentrations en thioéthanol et en sel de nickel reste constante et égale à 2.10^{-2}.

Nous avons travaillé en présence de tampon au phosphate 10^{-1} M à pH 6,2, en remplissant la cellule de référence avec la solution correspondante en tampon. Ces mesures ont été effectuées au spectrophotomètre Jobin-Yvon avec des cellules de 1 cm de longueur.

Nous avons obtenu les résultats suivants qu'illustre la figure 45.

d	0,09	0,24	0,39	0,56	0,70	0,78	0,80	0,61	0,395	0,22
$\frac{(HA)}{(HA)+(M)}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9

La courbe de JOB ainsi obtenue nous montre donc que le complexe a pour formule NiA_2, la courbe de JOB présentant un maximum pour (HA)/(HA) + (M) = 0,68. Ce résultat confirme donc la formule que nous a donné la potentiométrie.

Nous avons également déterminé la constante de stabilité de ce complexe par la méthode que nous avons décrite au chapitre II. Pour ces mesures, nous avons utilisé une concentration en métal de $5,00.10^{-4}$M avec des cuves de 1 cm.

Afin d'obtenir un pH où le complexe soit suffisamment formé, nous avons ajouté à chaque solution une quantité de soude telle que nous ayons la même concentration en Ni^{2+} et Na^{+}. La cuve de référence était remplie avec la solution correspondante en agent complexant. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

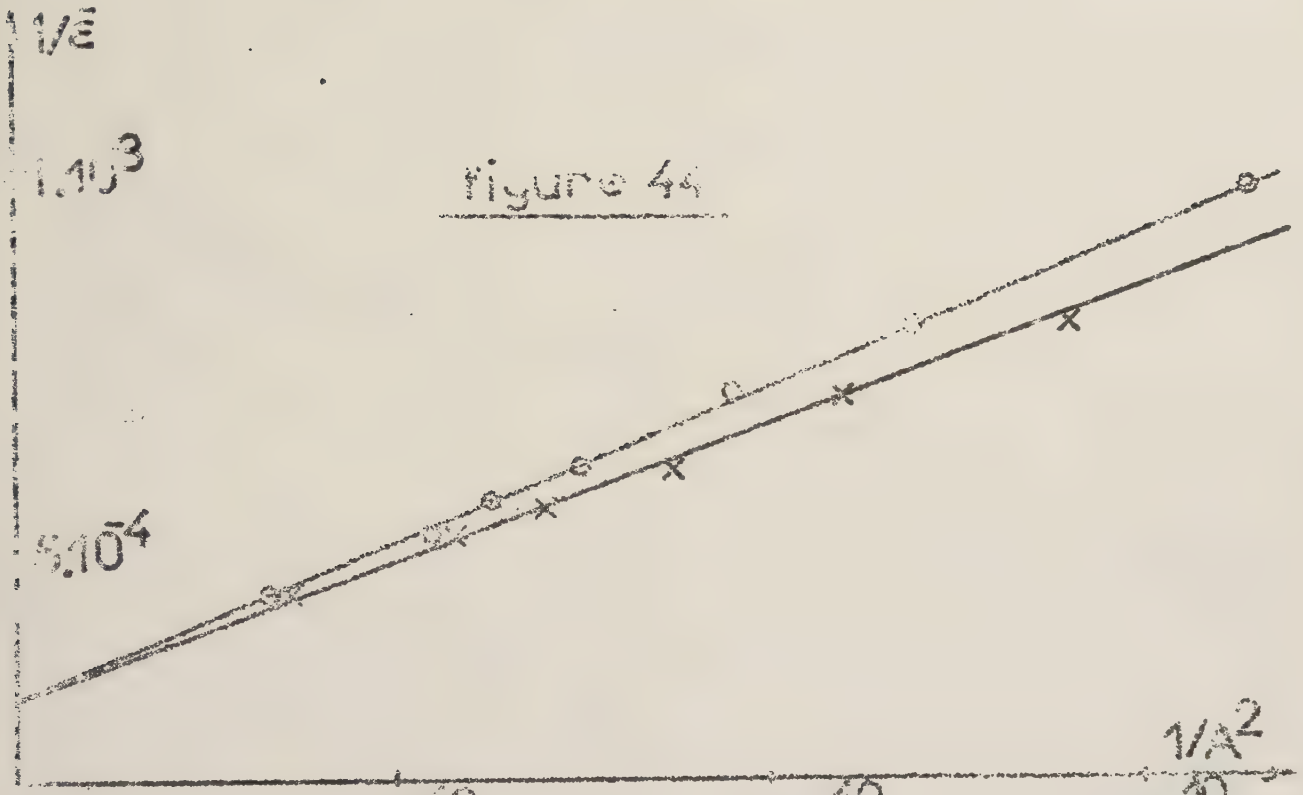


figure 44

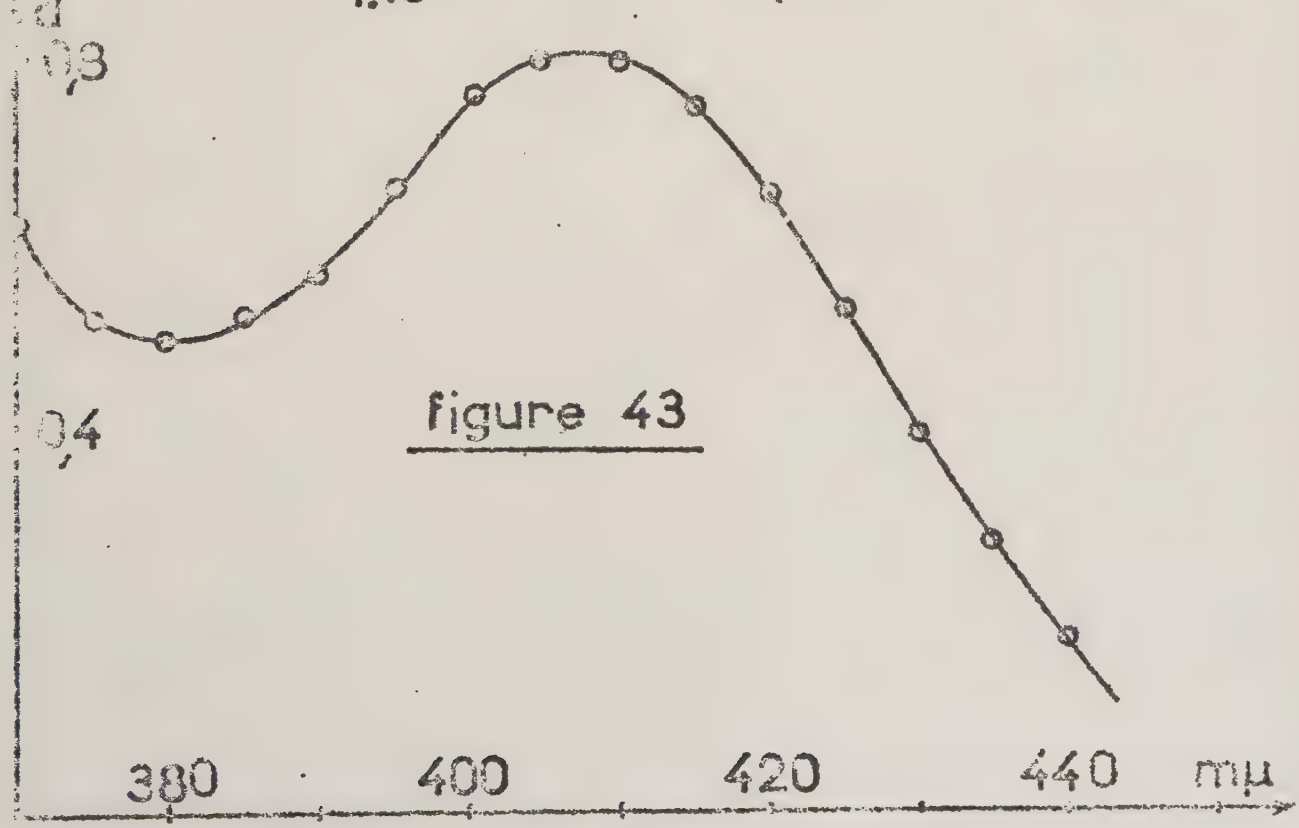


figure 43

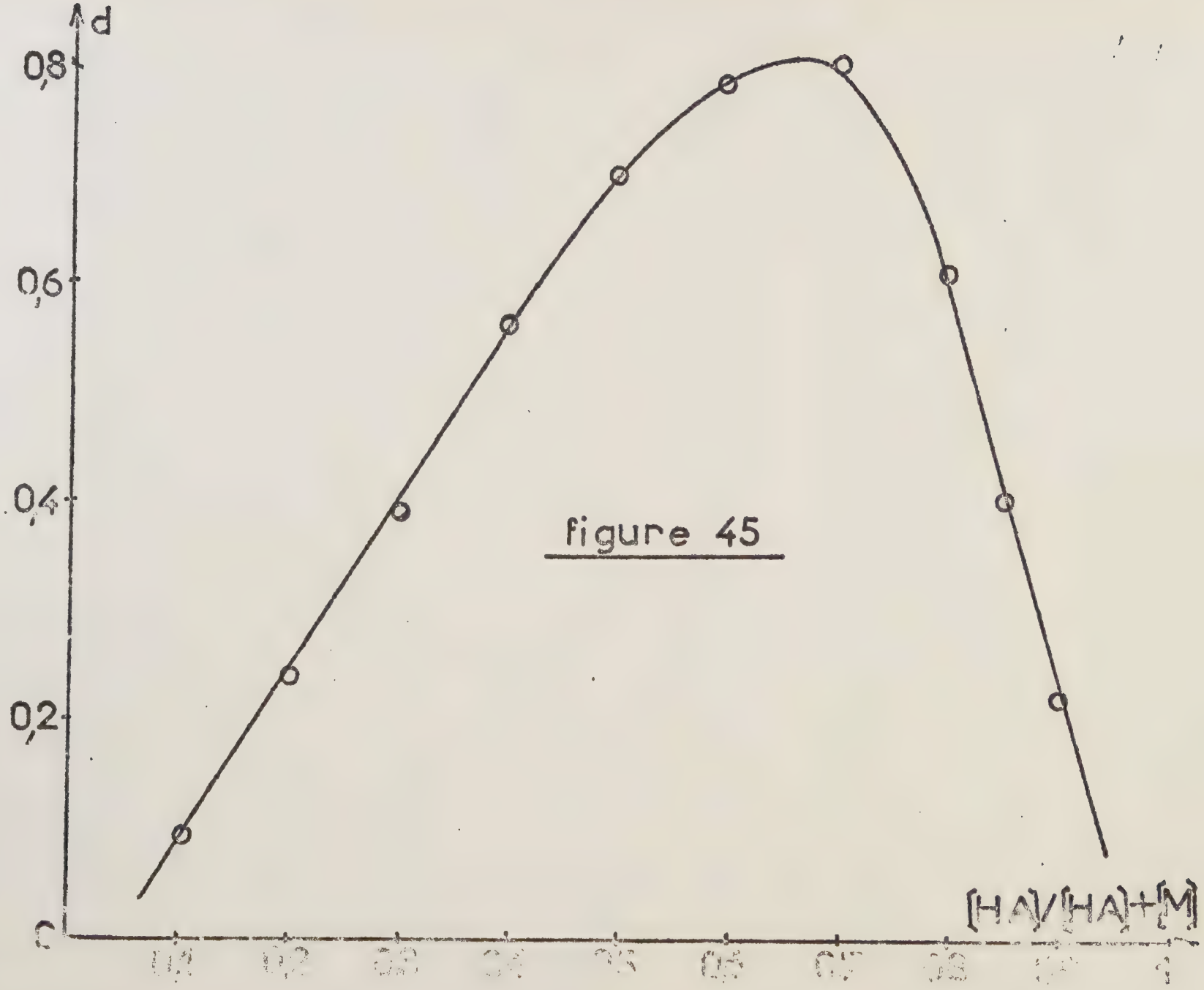


figure 45

d	T_{HA}	pH	$1/A^2$	$1/\bar{\varepsilon}$
0,50	5.10^{-3}	6,83	$3,3.10^{10}$	$1.\ 10^{-3}$
0,62	6 "	6,82	2,4 "	0,81 "
0,70	7 "	6,80	1,9 "	0,715 "
0,81	8 "	6,79	1,5 "	0,62 "
0,88	9. "	6,78	1,26 "	0,57 "
0,94	1.10^{-2}	6,76	1,10 "	0,53 "
1,11	1,5 "	6,70	$6,7.10^{9}$	0,45 "

Ces résultats nous permettent de tracer la droite (Figure 44) des variations de $1/\bar{\varepsilon}$ en fonction de $1/A^2$, et nous donnent le coefficient d'extinction moléculaire du thioéthanol de nickel : $1/\varepsilon_{MA_2} = 3,1.10^{-4}$. Nous pouvons calculer pour chacune de ces valeurs les valeurs exactes de $1/A^2$; nous obtenons alors une deuxième droite d'extrapolation nous donnant la même valeur de $1/\varepsilon_{MA_2}$.

Connaissant ainsi la valeur du coefficient d'extinction moléculaire du complexe, nous pouvons calculer pour chacun de ces points la valeur de la constante de stabilité du complexe.

$1/\bar{\varepsilon}$	(NiA_2)	(Ni)	$1/A^2$	K
$1\ .10^{-3}$	$1,61.10^{-4}$	$3,39.10^{-4}$	$3,7.10^{10}$	$1,75.10^{10}$
0,81. "	1,92 "	3,04 "	2,8 "	1,76 "
0,715 "	2,17 "	2,83 "	2,2 "	1,70 "
0,62 "	2,5 "	2,5 "	1,75 "	1,75 "
0,57 "	2,72 "	2,28 "	1,45 "	1,74 "
0,53 "	2,91 "	2,09 "	1,15 "	1,60 "
0,45 "	2,43 "	1,57 "	$7,3.10^{9}$	1,6 "

On obtient ainsi une valeur moyenne de la constante de stabilité : $K = 1,7.10^{10}$ sensiblement analogue à celle obtenue par la méthode de BJERRUM que l'on peut corriger pour $\mu = 0$, la force ionique restant sensiblement égale à $2,5.10^{-3}$ pour chaque point de la droite.

$$\log K_0 = 3,03 \sqrt{\mu} + \log K$$

d'où :

$\log K_0 = 10,38$
$K_0 = 2,4.10^{10}$

Thioéthanolate de Cobalt.

Nous avons rencontré avec ce complexe les mêmes difficultés qu'avec le thioglycolate de cobalt. Nous avons fait les mêmes tentatives sans plus de succès. En présence de traces d'oxygène dans l'atmosphère de la boite à gants, la solution verte de thioéthanolate cobalteux donne sur les parois du récipient une coloration rouge.

Nous avons préparé une solution de thioéthanolate cobalteux dans un ballon en faisant barboter de l'azote R . Après avoir fait ainsi passer environ 500 litres d'azote, nous n'avons pas constaté de coloration rouge ni au sein du liquide, ni sur les parois. Nous avons pu ainsi déterminer le spectre d'absorption du complexe en utilisant la même technique que pour le thioglycolate cobalteux. Figure 46, nous présentons le spectre d'absorption déterminé dans les conditions que nous avons décrites au chapitre IV pour l'étude spectrophotométrique du thioglycolate de cobalt.

La cuve de mesure était remplie avec 1 ml d'une solution de sulfate de cobalt 0,005 M, 6 ml d'eau et environ 3 ml d'une solution de thioéthanolate de sodium 0,01 M.

Nous voyons qu'entre 600 et 700 mμ le spectre présente deux épaulements à 625 et 720 mμ et un maximum pour 680 mμ.

Comme nous l'avons expliqué au cours de l'étude spectrophotométrique du thioglycolate, il ne nous est pas possible d'effectuer de mesures quantitatives avec les moyens dont nous disposons actuellement au laboratoire. Cependant, nous pouvons remarquer que l'oxydation de ce complexe par de très faibles quantités d'oxygène pourrait éventuellement être utilisable pour déceler des traces d'oxygène, le changement de coloration étant très net.

D) - Etude polarographique.

Il ne nous a pas été possible d'étudier par cette méthode le complexe de plomb, la vague d'oxydation du thioéthanol coïncidant avec le pied de la vague de réduction du complexe. Mais le potentiel de réduction du cadmium étant suffisamment négatif, nous avons pu utiliser la méthode polarographique pour ce complexe.

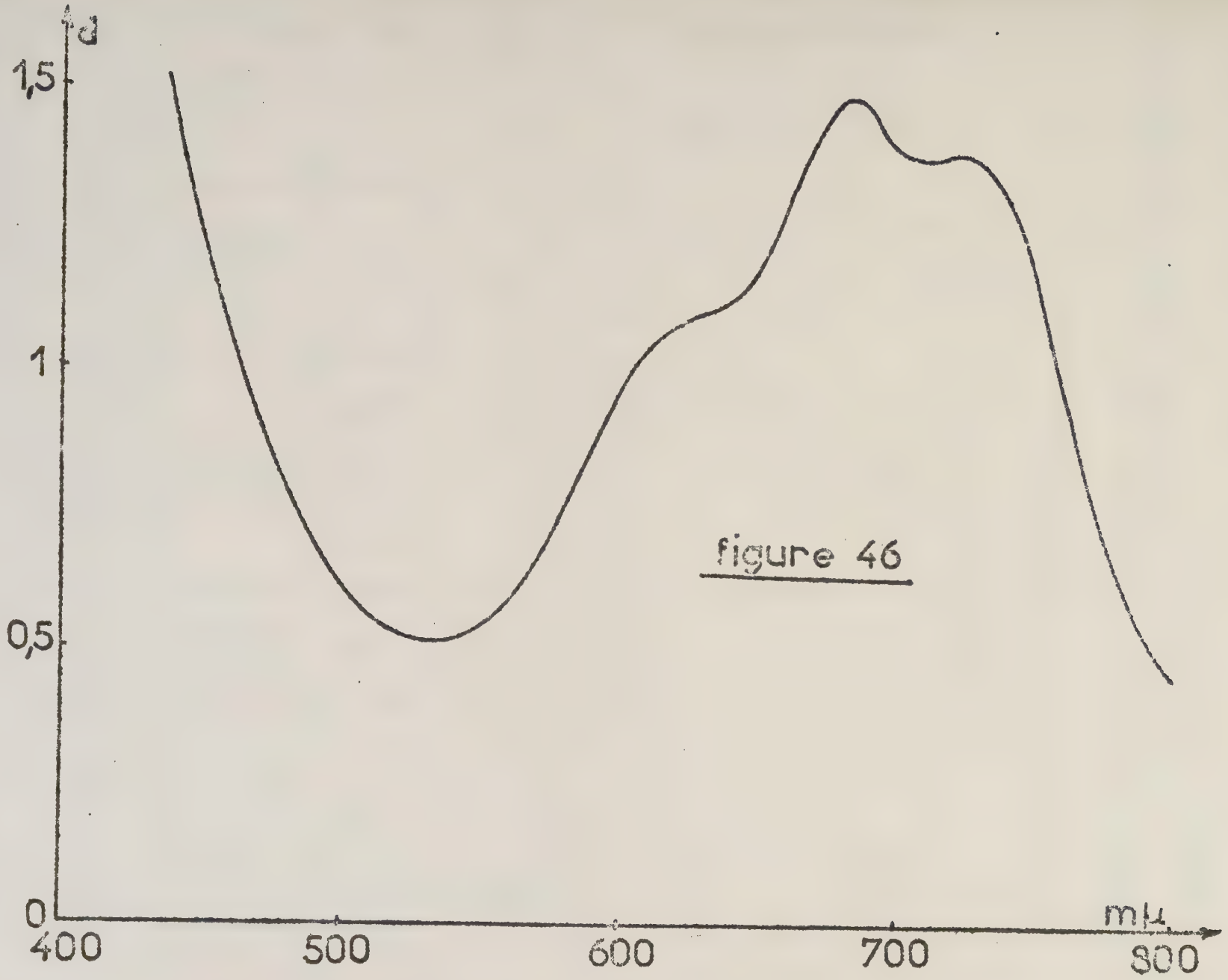


figure 46

Thioéthanolate de Cadmium.

Pour ces mesures nous avons utilisé la même technique opératoire que nous avons décrite au chapitre IV pour l'étude des méthylthioglycolates.

Nous présentons, figure 47, les polarogrammes que nous avons obtenus avec les solutions suivantes :

Echelle d'intensité 40.10^{-9} A . /mm.

N° du polarogramme	(KNO_3)	Tampon acétique	Cd^{2+}	T_{HA}
1	2.10^{-1}	2.10^{-2}	$1,2.10^{-3}$	-
2	-	-	-	$1,01.10^{-2}$
3	-	-	-	2,02 "
4	-	-	-	3,03 "
5	-	-	-	4,04 "

Nous n'avons pas employé de gélatine, et nous présentons en pointillé les maxima qui en résulent. D'autre part, nous avons utilisé une concentration en solution tampon relativement faible, pour ne pas déplacer l'équilibre de façon sensible par formation du complexe acétique du cadmium. Pour chaque polarogramme, nous avons calculé la pente de droite $\log i_d - i/i = f(E)$, déterminé le potentiel de demi-vague et calculé la valeur de PA à partir du pH.

T_{HA}	pH	$dE/d \log \frac{i_d - i}{i}$	$\Delta E\ 1/2$	pA
0	-	0,039	-	-
$1,01.10^{-2}$	4,98	0,043	0,037	6,79
2,02 "	4,89	0,043	0,057	6,58
3,03. "	4,80	0,043	0,067	6,50
4,04 "	4,75	0,043	0,075	6,42

Avec l'ion métallique simple, nous obtenons comme précédemment une valeur de n (nombre d'électrons) égale à 1,5 au lieu de 2. Avec le complexe, nous ne trouvons que 1,4.

Nous présentons, figure 48, la droite des variations de $\Delta E\ 1/2$ en fonction des valeurs correspondantes de pA, dont la pente nous donne pour p la valeur 3,8. Nous trouvons ainsi confirmé le nombre de formation de 4 trouvé par la méthode de CHABERECK.

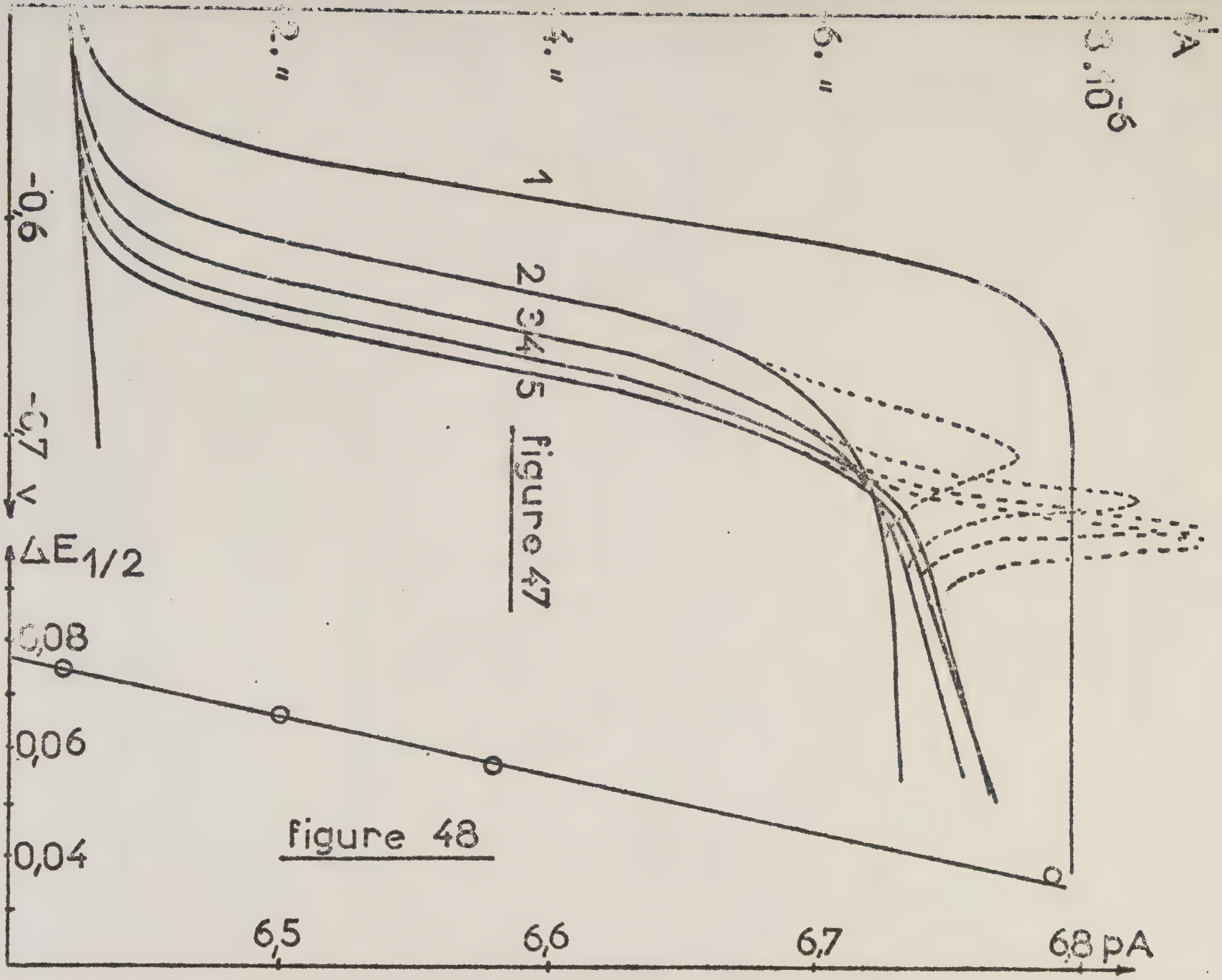


figure 47

figure 48

Pour chaque polarogramme, nous avons calculé la valeur de la constante de stabilité du complexe.

T_{HA}	pA	$\Delta E\ 1/2/0,0291$	$\log k_s/k_c$	log K
$1,01.10^{-2}$	6,79	1,27	0,079	28,39
2,02 "	6,58	1,96	0,079	28,18
3,03 "	6,50	2,30	0,079	28,22
4,04 "	6,42	2,58	0,079	28,20

La force ionique étant plus grande en polarographie qu'en potentiométrie, il est normal que les valeurs ainsi trouvées soient légèrement inférieures à celles trouvées par potentiométrie.

La force ionique étant sensiblement égale à $2,2.10^{-1}$ pour les différentes mesures, nous pouvons, à titre indicatif, corriger les valeurs pour une force ionique nulle. La valeur ainsi corrigée ne peut être qu'approximative, la loi de DEBYE pour une telle force ionique n'étant pas rigoureuse.

log K	$\sqrt{\mu}$	$\log K_0$
28,39	$4,7.10^{-1}$	29,81
28,18	-	29,60
28,22	-	29,64
28,20	-	29,62

Ceci nous donne donc une valeur moyenne de :

$\log K_0 = 29,67$
$K_0 = 4,7.10^{29}$

REMARQUES.

Comme pour l'acide thioglycolique, la présence du groupement thiol ne nous a pas permis d'étudier les complexes de cuivre^{II}.

La méthode de HUME n'est pas applicable pour le thioéthanolate de Cd, ce complexe étant trop stable.

CONCLUSION.

Lorsque nous avons entrepris cette étude, il y avait encore peu de résultats publiés sur ces réactifs organiques, mais depuis ces trois dernières années, nous avons pu constater l'intérêt que portent certains laboratoires étrangers à l'étude des complexes métalliques obtenus avec des dérivés contenant un atome de soufre. En particulier, LEUSSING, en plus des résultats sur l'acide thioglycolique, a publié sur les complexes du nickel obtenus avec le dimercapto 2,3 propanol (82), et le dimercapto 1,2 éthanol (83).

Pour mener à bien ce travail, nous avons été amené à préparer les acides méthylthioglycolique et éthylènedithiodiglycolique, et à purifier dans la mesure du possible, les réactifs organiques que nous avons employés. Toutes les méthodes que nous avons utilisées pour déterminer la stabilité des complexes en solution aqueuse, exigeant une connaissance aussi précise que possible des constantes de dissociation des agents complexants, nous avons déterminé les constantes thermodynamiques d'ionisation des acides thioglycolique, méthylthioglycolique, éthylènedithiodiglycolique et du mercapto 2 éthanol.

Par la méthode de CHABERECK, nous avons déterminé les formules des thioglycolates de zinc, de nickel, de cobalt et de fer d'une part, et des thioéthanolates de cadmium, de plomb, de zinc, de nickel, et de cobalt, d'autre part.

La méthode spectrophotométrique des variations continues de JOB, nous a permis de confirmer les formules trouvées pour le thioglycolate de nickel, et le thioéthanolate de nickel d'une part, et de déterminer les formules des méthylthioglycolate et de l'éthylènedithiodiglycolate de cuivre, d'autre part.

Nous avons utilisé la méthode polarographique de LINGANE, pour déterminer les formules des méthylthioglycolates de cadmium et de plomb, et confirmer la formule trouvée pour le thioéthanolate de cadmium.

En appliquant la méthode potentiométrique de BJERRUM, nous avons déterminé les constantes de stabilité des thioglycolates de zinc, de nickel, de cobalt, de fer, et de manganèse, des méthylthioglycolates de cuivre, de cadmium, de plomb, de zinc, de nickel, de cobalt, de fer, et de manganèse, des éthylènedithiodiglycolates de cadmium, de plomb, de zinc, de nickel, de cobalt, de fer, et de manganèse, et enfin des thioéthanolates de cadmium, de plomb, de zinc, de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse.

La méthode spectrophotométrique de KORTÜM nous a permis de déterminer la constante de stabilité de l'éthylènedithiodiglycolate de cuivre, et de confirmer les résultats potentiométriques pour le thioglycolate, et le thioéthanolate de nickel, d'une part, et le méthylthioglycolate de cuivre, d'autre part.

Enfin, la méthode polarographique de LINGANE nous a confirmé les résultats obtenus par potentiométrie pour les méthylthioglycolates de cadmium et de plomb, d'une part, et pour le thioéthanolate de cadmium d'autre part.

Dans les tableaux suivants, nous rassemblons les principaux résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude.

Acides	Constantes d'ionisation
Thioglycolique	$K_1 = 2,11.10^{-4}$ $K_2 = 4,21.10^{-11}$
Méthylthioglycolique	$K = 1,85.10^{-4}$
Ethylènedithiodiglycolique	$K_1 = 5,3.10^{-4}$ $K_2 = 4,7 .10^{-5}$
Mercapto 2 éthanol	$K = 1,7.10^{-10}$

Complexes de l'acide thioglycolique.

Les complexes stables en solution aqueuse, répondent aux formules suivantes

ZnA_2 , NiA_2 , NiAOH , CoA_2 , CoA(OH) , FeA_2, MnA_2.

A représentant l'agent complexant.

Ions complexés	k_1	k_2	K_2	K_0
Zn	$3,29.10^7$	$1,49.10^8$	$4,9 .10^{15}$	$1,2.10^{16}$
Ni	$1,6 .10^7$	$4. 10^6$	$6,4 .10^{13}$	$1,6.10^{14}$ $1,7.10^{13}$(a)
Co	$9,5 .10^5$	$1,51.10^6$	$1,44.10^{12}$	$3,6.10^{12}$
Fe	$3,2 .10^5$	$3,12.10^4$	$1,0 .10^{10}$	$2,5.10^{10}$
Mn	$6,4 .10^4$	$4 . 10^3$	$2,5 .10^8$	$6,1.10^8$

Complexes de l'acide méthylthioglycolique.

Complexes	CuA_2	CdA_2	PbA_2	ZnA_2	NiA_2	CoA_2	FeA_2	MnA_2
K	$9,6 .10^4$ $1,06.10^4$(a)	$3,7.10^4$ $4,1.10^4$(b)	$1,2.10^5$ $1,7.10^5$(b)	$8,8.10^4$	$4,2.10^4$	$2,2.10^4$	$3,2.10^4$	$4,9.10^4$

Complexes de l'acide éthylènedithiodiglycolique.

Complexe	CuA	CdA	PbA	ZnA	NiA	CoA	FeA	MnA
K	$6,6.10^5$(a)	$6,3.10^3$	$3,2.10^3$	$2,8.10^3$	$1,5.10^5$	$5,7.10^4$	$2,9.10^4$	$3,0.10^3$

Complexes du mercapto 2 éthanol.

Les complexes stables en solution aqueuse répondent aux formules suivantes :
CdA_4 ; PbA_2 ; ZnA_3 ; NiA_2 ; CoA_3 ; FeA_2 ; MnA_2.

Ions complexés	k_1	k_2	k_3	k_4	K_2	K_3	K_4	K_0
Cd	-	$5,3 .10^7$	$1,2 .10^7$	$2,72.10^6$	$2,8 .10^{15}$	$3,36.10^{22}$	$9,2.10^{28}$	$1,8 .10^{29}$
Pb	$5,7 .10^7$	$8,45.10^6$	-	-	$4,85.10^{14}$	-	-	$4,7.10^{29}$(b)
Zn	$2,64.10^5$	$6,3 .10^5$	$1,5 .10^6$	-	$1,66.10^{11}$	$2,5 .10^{17}$	-	$9,5.10^{14}$
Ni	$5,45.10^5$	$8,89.10^4$	-	-	$4,85.10^{10}$	-	-	$4,9.10^{17}$
Co	$8,4 .10^3$	$2,0 .10^4$	$4,76.10^4$	-	$1,68.10^8$	$8,0 .10^{12}$	-	$9,5.10^{10}$
Fe	-	-	-	-	$1,6 .10^6$	-	-	$2,4.10^{10}$(a)
Mn	-	-	-	-	$6,4 .10^4$	-	-	$1,6.10^{13}$
								$3,2.10^6$
								$1,26.10^5$

(a) : Résultats obtenus par spectrophotométrie ; (b) : Résultats obtenus par polarographie.

Nous voyons donc que pour les complexes de l'acide thoglycolique nous obtenons l'ordre de stabilité suivant :

$$Zn > Ni > Co > Fe > Mn$$

ordre que nous retrouvons également avec les complexes du mercapto 2 éthanol, si nous comparons les constantes trouvées pour un nombre de formation moyen de 2 :

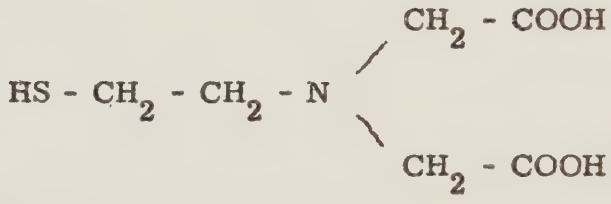
$$Cd > Pb > Zn > Ni > Co > Fe > Mn$$

Alors qu'il est généralement admis que l'ordre des complexes des métaux divalents est le suivant :

$$Cu > Ni > Co > Pb > Zn > Cd > Fe > Mn \quad (84)$$

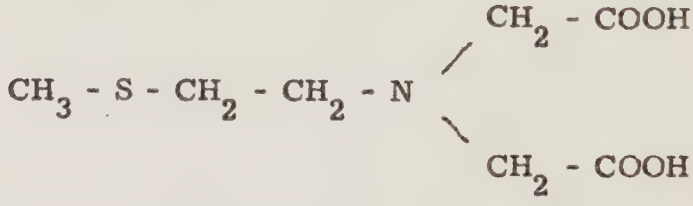
Il semblerait donc que le groupement thiol complexe plus fortement le cadmium, le plomb, et le zinc, que le nickel et le cobalt, alors que c'est l'inverse qui se produit pour les atres groupements fonctionnels.

Il est intéressant de remarquer qu'avec l'acide β mercaptoéthyliminodiacétique :



SCHWARZENBACH (47) trouve également que le nickel et le cobalt sont moins complexés que le plomb, le zinc et le cadmium.

Mais en substituant l'hydrogène du SH par un groupement méthyl,



SCHWARZENBACH (47) obtient des complexes plus stables avec le nickel, qu'avec le plomb, le zinc et le cadmium, retrouvant ainsi l'ordre habituel des complexes des métaux divalents.

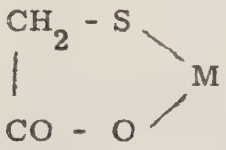
S'il est difficile de parler d'ordre de stabilité pour les complexes de l'acide méthylthioglycolique, du moins pour l'acide éthylènedithiodiglycolique retrouvons-nous également l'ordre de stabilité habituel des métaux divalents :

$$Cu > Ni > Co > Fe > Cd ; Pb ; Mn ; Zn.$$

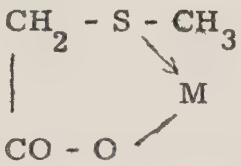
Si pour les réactifs organiques à fonction thiol, la liaison S-métal semble être plus forte pour le zinc, le plomb, et le cadmium que pour le nickel et le cobalt, cet ordre de stabilité ne se retrouve plus pour les réactifs à fonction thioéther.

Il semble que la liaison S-métal , pour les réactifs à fonction thioéther soit beaucoup plus faible ; en effet, les stabilités obtenues avec l'acide méthylthioglycolique sont nettement inférieures à celles obtenues avec l'acide thioglycolique, en particulier pour le zinc, qui semble avoir une grande affinité pour le soufre. Il en est de même pour les complexes de l'acide éthylènedithiodiglycolique.

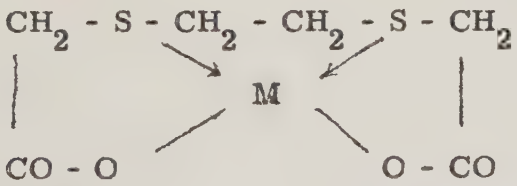
D'autre part, il est fort probable que les complexes obtenus avec l'acide thioglycolique soient des chélates du type :



Les complexes obtenus avec l'acide méthylthioglycolique, sont sans doute des chélates du type :



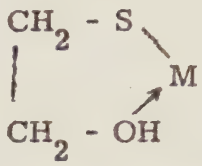
Bien que peu stables, ces complexes le sont malgré tout plus que ceux obtenus avec l'acide acétique (85)(98) dont la constante d'acidité est voisine. De même avec l'acide éthylènedithiodiglycolique, nous pensons également être en présence de chélates du type :



Ces complexes étant plus stables que ceux obtenus avec l'acide succinique (92)(99)(100).

Pour ces deux derniers réactifs, la liaison S-métal est certainement très faible, mais elle doit cependant intervenir, puisque les complexes obtenus sont plus stables que ceux obtenus avec des réactifs analogues ne comportant pas d'atome de soufre.

Enfin, certains complexes obtenus avec le mercapto 2 éthanol sont peut-être des chélates du type :



En effet, l'étude spectrographique I.R. du thioéthanol a permis à THOMPSON (101) de conclure à des liaisons intermoléculaires certaines et a de fortes probalités pour des liaisons intramoléculaires.

D'autre part, il est intéressant de comparer les stabilités des chélates obtenus avec l'acide thioglycolique, l'acide méthylthioglycolique et la glycine (25)(102)(103) pour un nombre de formation de 2.

	$HS - CH_2 - COOH$	$NH_2 - CH_2 - COOH$	CH_3-S-CH_2-COOH
Zn	15,69	9,96	4,94
Ni	13,80	11,24	4,62
Co	12,15	9,25	4,35
Fe	10,00	7,8	4,5
Mn	8,39	8,94	4,69

Nous voyons que les chélates de l'acide thioglycolique sont beaucoup plus stables que ceux de la glycine, sauf pour le manganèse. Le groupement SH complexe donc plus que le groupement NH_2. Par contre, le groupement NH_2 complexe plus que le groupement thioéther. Il aurait été intéressant de comparer également ces chélates à ceux de l'acide glycolique, mais ceux-ci n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique. Les seuls résultats connus relatifs aux ions métalliques que nous avons étudiés sont (87)(98) :

	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$
Cu^{2+}	2,34	1,36	0,29	0,22
Zn	1,92			

Ces chélates sont donc encore plus faibles que ceux obtenus avec l'acide méthylthioglycolique. Nous pouvons donc penser que le groupement thioéther complexerait plus que le groupement hydroxyle.

De même, nous pouvons comparer les stabilités des complexes du mercapto 2 éthanol et du mercapto 2 éthylamine (25)(39) pour un nombre de formation de 2.

	$HS-CH_2CH_2-OH$	$HS-CH_2-CH_2-NH_2$
Cd	15,45	19,75
Zn	11,22	18,90
Ni	10,68	19,81
Co	8,22	18,90

Ceci nous montre encore que le groupement (NH_2) complexe plus que le groupement (OH).

Nous pouvons donc classer les groupements fonctionnels en fonction de leur action complexante.

$$R - SH > R - NH_2 > R - S - R' > R - OH$$

Ce résultat est assez intéressant car il permet en particulier avec les polydendates, de connaître l'importance relative des différents groupes donneurs.

Cette étude nous permet de conclure que contrairement aux autres groupements fonctionnels, le groupement thiol complexe plus le cadmium, le plomb et le zinc, que le fer, le nickel et le cobalt.

D'autre part, les complexes obtenus avec l'acide thioglycolique sont certainement des chélates et il est fort probable qu'il en soit de même avec les acides méthylthioglycolique, éthylènedithiodiglycolique et le mercapto 2 éthanol.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus avec d'autres agents complexants, il semble que l'on puisse classer l'action complexante des différents groupements fonctionnels dans l'ordre suivant :

thiol > amine > thioéther et hydroxyde.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) S. CHABERECK et A.E. MARTELL, Organic Sequestring Agents, p. 1, J. Wiley and Son, Publishers
(2) P. KLASON et T. CARLSON, Ber. 39, 740.
(3) E. LARSSON, Ber. 63, 1347 (1930)
(4) L. RAMBERG et A. TIBERG, Ber. 47, 733.
(5) G.M. BENNET, J. Chem. Soc. 121, 2139-46 (1922).
(6) G.E.F. LUNDELL, H.A. BRIGHT, J.I. HOFFMAN, Applied Inorganic Analyse, page 182 - 2° édition. J. Wiley and Son. N.Y.
(7) G. CHARLOT et D. BEZIER "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale" Masson - 2° édition. Pages 411, 505, 405, 433, 349, 591, 547.
(8) S. CHABERECK et A.E. MARTELL, Organic Sequestring Agents, p. 60.
(9) J. BJERRUM, "Metal Amine formation in aqueous solutions". P. Haase and Son - Copenhague 1941.
(10) H.L. SIMMS, J. Am. Chem. Soc. 48, (1926) 1239.
(11) P. JOB, Annales de Chimie 9, 113 (1928).
(12) W.C. VOSBURG et G.R. COOPER, J. Am. Chem. Soc. 63, 436 (1941).
(13) P.E. WENGER, D. MONNIER, L. EPARS, Helv. Chim. Acta 35, 569-74 (1952)
(14) S.E. TURNER, R.C. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 71, 912 (1949).
(15) G. THOMAS - Thèse LYON - Soutenue le 27.2.1960, pages 42, 43 et 44.
(17) G. KORTÜM, Kolorimétrie, Photométrie und Spektrométrie, p. 35, 36, 37. BERLIN. Göttingen-Heidelberg 1955.
(18) J.J. LINGANE, Chem. Revue 29, I (1941).
(19) G. THOMAS - Thèse LYON, page 60 (1960)
(20) M. BREANT et J.C. MERLIN. A paraître dans Electro Chimica Acta.
(21) E. LARSSON, Z. Anorg. Allgem. Chem. 172, 375-84 (1928).
(22) P. KLASON et T. CARLSON, Ber. 39, 734.
(23) R.K. CANNAN et B.C.J.G. KNIGHT, Biochem. Journal 21, 1384-90 (1927).
(24) D.L. LEUSSING, J. Am. Chem. Soc. 80, 4180-3 (1958).
(25) N.C. LI et R.A. MANNING, J. Am. Chem. Soc. 77, 5225-8 (1955).
(26) L.F. NIMS, J. Am. Chem. Soc. 55, 1946-51 (1933).
(27) H.S. HARNED et B.B. OWENN, The Physical Chemistry of Electronic solutions - 2° édition 1950, pages 320-21.
(28) D.I. HITCHCOCK et A.C. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 59, 1812 (1937)
(29) " " " " " 60, 2710 (1938)
(30) H.S. HARNED et B.B. OWEN, The Physical Chemistry of electronic solutions - pages 303.
(31) W.J. HAMER et S.F. ACREE, J. of Research of Nat. Bureau of Standard 23, 647 (1939).

(32) H.T. BEANS et L.P. HAMMET, J. of Am. Chem. Soc. 47, 1215-26 (1925)
(33) M. CALVIN, U.C.R.L. 2438 - 3 - 39 (54).
(34) A. TIBERG, Ber. 49, 2025.
(35) BIRGER ADELL, Z. phys. Chem. A. 185, 161-206 (1939).
(36) V. SIHVONEN, Z. Electr. Chem. 36, 165 (1930).
(37) H. JÖRGENSEN et S.P.L. SÖRENSEN, Théorie, Mesure et Application du pH - page 191 - Dunod 1938.
(38) A. AGREN, G. SCHWARZENBACH, Helvetica Chimica Acta 38, 1920 (1955).
(39) E. GONICK, Doctoral Dissertation, the Pensylvania State College 1951.
(40) W. STRICKS, I.M. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc. 73, 1723 (1951).
(41) " " " " " 75, 5673 (1953).
(42) N. TANAKA, I.M. KOLTHOFF et W. STRICKS, J. Am. Chem. Soc. 77, 1996 (1955).
(43) A. ALBERT, Biochem. Journal 47, 531 (1950).
(44) O.H. EMERSON, P.L. KIRK et C.L.A. SCHMIDT, J. Biol. Chem. 92 449 (1931).
(45) N.C. LI et E. DOODY, J. Am. Chem. Soc. 76, 221 (1954).
(46) A. ALBERT, Biochem. J. 50, 690 (1952).
(47) G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER et H. SENN, Helvetica Chem. Acta 38, 4147 (1955).
(48) R.G. CHARLES et FREISER, J. Am. Chem. Soc. 74, 1383 (1952).
(49) S.P.L. SÖRENSEN et K. LINDERSTROM.LANG, Comptes rendus. Labo. Carlsberg 15, 40 (1924).
(50) H.S. HARNED et R.W. EHLERS, J. Am. Chem. Soc. 54, 1350 (1932).
(51) B.B. OWEN, J. Am. Chem. Soc. 56, 1695 (1934).
(52) D.A. MAC INNES, D. BELCHER et T. SHEDLOVSKY, J. Am. Chem. Soc. 60, 1094 (1938)
(53) H.S. HARNED et R.A. ROBINSON, J. Am. Chem. Soc. 50, 3157 (1928).
(54) H.S. HARNED et B.B. OWEN, J. Am. Chem. Soc. 52, 5079 (1930).
(55) H.S. HARNED et G.M. MURPHY, J. Am. Chem. Soc. 53, 8 (1931).
(56) D.I. HITCHCOCK, J. Am. Chem. Soc. 58, 855 (1936).
(57) H.T.S. BRITTON, J. Chem. Soc. 125, 1573 (1924).
(58) H.T.S. BRITTON, J. Chem. Soc. 127, 2111 (1925).
(59) H.T.S. BRITTON, "Hydrogen ion" - Vol. 1, page 48, London 1955.
(60) A. ROSENHEIM et J. DAVIDSON, Z. anorg. Chem. 41, 231 (1904).
(61) I.G. FARBEN, Brit. 247.986 - 19 Février 1935.
(62) F.O.W. MEYER, Pharm. Zentralhalle 89, 3-8 (1950)
(63) F. WILL et J.H. YOE, Anal. Chem. 25, 1363-6 (1953).
(64) J.H. KREPELKA et Z. RESÖ, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 10, 559-81 (1938).
(65) W. STRICKS, I.M. KOLTHOFF et A. HEYNDRICK, J. Am. Chem. Soc. 76, 1515-19 (1954).
(66) G. SCHWARZENBACH, O. CEIBELI et H. ZÜST, Chimia 12, 84-6 (1908).
(67) D.L. LEUSSING et I.M. KOLTHOFF, J. Electro. Chem. Soc. 100, 334-8 (1953).

(68) L. MICHAELIS et M. P. SCHUBERT, J. Am. Chem. Soc. 52, 4418 (1930)
(69) L. MICHAELIS, J. Biol. Chem. 84, 777 (1932).
(70) CANNAN et RICHARDSON, Biochem. J. 23, 1242 (1929).
(71) M. P. SCHUBERT, J. Am. Chem. Soc. 53, 3851 (1931).
(72) " " " " 54, 4077 (1932).
(73) " " " " 55, 4563 (1933).
(74) D. L. LEUSSING et I. M. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc. 75, 3904-11 (1953).
(75) D. L. LEUSSING, R. E. LARAMY et G. S. ALBERTS, J. Am. Chem. Soc. 82, 4826 (1960).
(76) M. PÂRIS - Thèse de Troisième Cycle - LYON le 6 Juin 1959.
(77) W. WUDICH, Monat. für Chem. 44, 85.
(78) N. HELLHÖRN et B. HOLNBERG, Ark. Chem. Miné. Géol. 12A, n°2, 9 (1935).
(79) J. RZYMKOWSK, Ger. 901, 497, 11 Janvier 1954.
(80) G. M. BENNET, J. Chem. Soc. 121, 2139-46 (1922).
(81) W. W. SCHULZ, R. A. WATTS et R. L. MOORE, U. S. 2796, 424, 18/6/56.
(82) D. L. LEUSSING, J. Am. Chem. Soc. 81, 4208 (1959).
(83) D. L. LEUSSING et G. S. ALBERTS, J. Am. Chem. Soc. 82, 4458 (1960).
(84) F. BASOLO et R. G. PEARSON, Mechanism of inorganic reactions, page 16, N. Y. J. Wiley and Son.
(85) H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER et E. M. LOEBI, J. Phys. Chem. 59, 34 (1955).
(86) K. J. PEDERSEN, Kgl. Dansk. Vidensk. Selskab. Math. Phys. Medd. n°12 22 (1945).
(87) S. FRONAEUS, Doct. Dissert. - Lund. 1948.
(88) S. FRONAEUS, Acta Chem. Scand. 5, 859 (1951).
(89) M. LLOYD, V. WYCHERLEY et C. B. MONK, J. Chem. Soc. 1786 (1951)
(90) I. LEDEN, Doct. Dissert. Lund (1943), 89.
(91) A. JACQUES, Trans. Farad. Soc. 5, 225 (1910).
(92) E. FERELL, J. M. RIDGION et H. L. RILEY, J. Chem. Soc. 1440 (1934).
(93) S. M. EDMONDS et N. BIRNBAUM, J. Am. Chem. Soc. 62, 2367 (1940).
(94) B. C. PURKAYASTHA et R. N. SEN-SARMA, J. Ind. Chem. Soc. 23, 1 (1946)
(95) F. V. TOROPOVA, Zhür. Anal. Khim. 4, 337 (1949).
(96) N. K. DAS, S. ADITYA et B. PRASAD, J. Ind. Chem. Soc. 29, 169 (1952).
(97) S. FRONAEUS, Acta Chem. Scand. 6, 1200 (1952).
(98) R. K. CANNAN et A. KIBRICK, J. Am. Chem. Soc. 60, 2314 (1938).
(99) M. BOBTELSKY et I. BAR-GADDA, Bull. Soc. Chim. Fr. 687 (1953).
(100) J. M. PEACOCK et J. C. JAMES, J. Chem. Soc. 2233 (1951).
(101) THOMPSON, J. Am. Chem. Soc. 61, 1396-1400 (1939).
(102) H. FLOOD et V. LORAS, Staertrykk av Tidskrift für Kjemi Bergvesen og Metallurgi. 6, 1, (1945).
(103) C. B. MONK, Trans. Farad. Soc. 47, 297 (1951).
(104) D. D. DEFORD et D. N. HUME, J. Am. Chem. Soc. 73, 5321 (1951).

TABLE DES MATIERES.

Pages :

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I. - Préparation des produits et des solutions... 5

1° PARTIE. - Préparation et purification des agents complexants 5

A/ - Acide Thioglycolique 5

B/ - Acide Méthylthioglycolique 6

C/ - Acide éthylènedithiodiglycolique 8

D/ - Mercapto 2 éthanol 10

2° PARTIE. - Préparation des solutions utilisées et dosages 11

A/ - Solutions d'acides complexants 11

B/ - Solutions de sel métallique 11

CHAPITRE II. - Méthodes utilisées pour étudier les complexes en solution aqueuse 13

1° PARTIE. - Méthodes potentiométriques..... 13

1/ - Méthode de CHABERECK 14

2/ - Méthode de BJERRUM 17

II° PARTIE. - Méthodes spectrophotométriques 29

1/ - Méthode des variations continues de JOB 29

2/ - Détermination des constantes de stabilité 31

III° PARTIE. - Méthode polarographique de LINGANE... 37

CHAPITRE III. - Constantes d'ionisation des acides complexants 43

1/ - Constantes de l'acide thioglycolique 43

2/ - Constantes de l'acide méthylthioglycolique..... 53

3/ - Constantes du mercapto 2 éthanol 56

4/ - Constantes de l'acide éthylènedithiodiglycolique 58

Pages :

CHAPITRE IV. - Etude des complexes de l'acide thioglycolique et de ses dérivés en solution aqueuse 63

I° PARTIE. - Complexes de l'acide thioglycolique 63

A/ - Travaux antérieurs 63

B/ - Etude potentiométrique 63

C/ - Etude spectrophotométrique 77

II° PARTIE. - Complexes de l'acide méthylthioglycolique 84

A/ - Travaux antérieurs 84

B/ - Etude potentiométrique 84

C/ - Etude spectrophotométrique 92

D/ - Etude polarographique 96

III° PARTIE. - Complexes de l'acide éthylènedithiodiglycolique 109

A/ - Travaux antérieurs 109

B/ - Etude Potentiométrique 109

C/ - Etude spectrophotométrique 116

D/ - Etude polarographique 119

CHAPITRE V. - Etude des complexes du mercapto 2 éthanol.. 123

A/ - Travaux antérieurs 123

B/ - Etude potentiométrique 123

C/ - Etude spectrophotométrique 141

D/ - Etude polarographique 146

CONCLUSION. 151

BIBLIOGRAPHIE 159

TABLE DES MATIERES ..... 163.

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté.

ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE INTRAMOLECULAIRE PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRA-ROUGE.

VU :
Les Membres du Jury,

MM. R. PÂRIS
J. COLONGE
J. C. MERLIN.

VU et APPROUVE :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Pour le Doyen
l'Assesseur ,

J. BRACONNIER.

VU et ACCORDE le permis d'imprimer :

LYON, le 29 Juin 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS.